

工學碩士 學位論文

리튬 이차 전지용 실리콘산화물-흑연
복합체 음극의 전기화학적 특성



2008年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

辛 蕙 旻

工學碩士 學位論文

리튬 이차 전지용 실리콘산화물-흑연
복합체 음극의 전기화학적 특성

指導教授 吳 大 熙

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2008年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

辛 蕙 旻

辛蕙旻의 工學碩士 學位論文을 認准함

2008年 2月 日



主 審 工學博士 朴 相 保 (印)

委 員 工學博士 都 七 焄 (印)

委 員 工學博士 吳 大 熙 (印)

목 차

목 차	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vi
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이 론	4
2. 1 전지의 역사	4
2. 2 전기 화학 전지의 기본 개념	6
2. 3 리튬이차전지의 구성	11
2. 3. 1 양극	12
2. 3. 2 음극	14
2. 3. 2. 1 탄소 재료	15
2. 3. 2. 2 실리콘 재료	20
2. 3. 2. 3 산화실리콘의 특징	24
2. 3. 3 전해질	25
제 3 장 실 험	27
3. 1 전극 활물질의 제조	27
3. 1. 1 Si-SiO-Graphite 복합물질	27
3. 1. 2 SiO-Graphite 복합물질	27
3. 1. 3 SiO-Graphite-Carbon 복합물질	28
3. 2 실험용 전극 준비	28
3. 3 실험용 전지 조립	28
3. 4 전극 활물질의 분석	29
3. 4. 1 X-ray Diffraction (XRD)	29
3. 4. 2 Scanning Electron Microscopy (SEM)	29

3. 4. 3 Transmission Electron Microscope (TEM)	29
3. 4. 4 Particle Size Analyzer (PSA)	29
3. 5 전지의 전기화학 분석	30
3. 5. 1 충방전 특성	30
3. 5. 2 Cyclic Voltammetry (CV)	30
 제 4 장 결과 및 고찰	 31
4. 1 원재료의 물리적 특성	31
4. 2 Si-SiO-Graphite 복합물질의 합성	33
4. 3 SiO-Graphite 복합물질의 합성	38
4. 3. 1 불밀링시간에 따른 SiO-Graphite 복합물질 합성	38
4. 3. 2 탄소재료를 이용한 SiO-Graphite 복합물질의 표면개질	45
4. 3. 3 SiO-Graphite/Li Cell의 정전압 전처리	53
 제 5 장 결 론	 57
 참고 문헌	 59



List of Tables

Table 1.	Kind of Anode Active Materials	15
Table 2.	Specific Capacity Data for Several Silicon Composite Anode Materials	21
Table 3.	Discharge Specific Capacity of Si-SiO-Graphite Composite at Different Experimental Conditions.	37
Table 4.	Discharge Specific Capacity of SiO-Graphite Composite at Different Ballmill Duration.	40



List of Figures

Figure 1.	The history of battery	5
Figure 2	Schematic diagram of Li ion secondary battery	11
Figure 3.	Constant current charge/discharge curves(1 st and 2 nd cycle) of the graphite MBMB 628	18
Figure 4.	Stage formation during electrochemical intercalation of lithium into graphite. Left : schematic galvanostatic curve. Right schematic voltammetric curve	19
Figure 5.	Properties of Si anode active material	23
Figure 6.	SEM image of SiO powder	32
Figure 7.	PSA and XRD patterns of raw materials for silicon monoxide-graphite electrode	32
Figure 8.	XRD patterns of Si-SiO-Graphite composite at different experimental conditions	35
Figure 9.	Cycle performance of Si-SiO-Graphite composite at different experimental conditions	36
Figure 10.	XRD pattern of SiO-Graphite composite at different ball mill duration	41
Figure 11.	SEM miacrographs of ball milled composite for (a) 12h (b) 15h (c) 24h (d) 30h	42
Figure 12.	Voltage as function of specific capacity for 24BM electrode	43
Figure 13.	Specific capacity as a function of cycle number at different ball mill duration	44

Figure 14. XRD patterns of (a) uncoated SiO-Graphite composite and (b) carbon coated SiO-Graphite composite	47
Figure 15. Voltage as function of specific capacity of carbon coated SiO-Graphite composite	48
Figure 16. SEM images of (a) uncoated carbon coating and (b) carbon coated SiO-Graphite composite	49
Figure 17. The low magnification TEM images of (a) uncoated carbon coating and (b) carbon coated SiO-Graphite composite	50
Figure 18. Differential capacity curves of the (a) uncoated and (b) carbon coated SiO-Graphite composite electrode at a constant current of 1mA	51
Figure 19. Cycle performance of carbon coated SiO-Graphite composite electrode	52
Figure 20. Current and voltage of SiO-Graphite composite electrode at different constant voltage time	55
Figure 21. (a) Discharge specific capacity (b) Charge specific capacity of SiO-Graphite composite electrode as a function of cycle number at different constant voltage time	56

Electrochemical Characteristics of SiO-C Composite Anode Materials for
Lithium Rechargeable Batteries

Shin Hye Min

Department of Industrial Chemistry, Graduate School,
Pukyong National University, Busan, Korea
(Supervised by Professor Oh Dae-Hee)

Abstract

High energy density batteries are in demand for light weight portable electronics equipments. To meet such requirements, recently lithium based anode alloys such as $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ and $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, with theoretical capacities 4190 and 990 mAh g^{-1} respectively, were identified as the possible alternatives to graphite which has only 372 mAh g^{-1} as energy density. However, the application of these materials was hampered as they inherit wide volume variations which results in loss of electrical contact between the active materials and current collector causing cell failure. In order to absorb the volume changes during cycling process the silicon in the electrode materials were modified as intermetallic alloys, compounds, nanosized active materials or composite materials so as to provide high cycle capacity.

Although several Silicon based materials have been synthesized and explored, the SiO based anodes have shown promising results. X. Yang et al reported nanosized silicon from mechanical reduction of SiO with lithium to deliver an initial and 50th cycle capacity as 770 and 762 mAh g^{-1} respectively.

In this study we report a simple method involving a single step for the production of Si/SiO/Graphite and SiO/Graphite composite anode with high

* A thesis submitted to the Committee of the Graduate School of Pukyong National University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Engineering in December 2007.

energy density. And also present the physical and electrochemical characterization of the anode materials.

A new anode composition material comprising of SiO and graphite has been prepared by adopting ball milling technique. SiO-Graphite composite shows initial discharge and charge capacity values of 1738 and 693 mAh g⁻¹, respectively. The electrode sustains reversible charge capacity value of 318 mAh g⁻¹ at 100th cycle. The repetitive volume changes during cycling causes anode particle fracture which leads to the loss of electrical contact between the particles limiting cycle life performance of the cell. So we made in the form of a slurry using a simple solution mixture consisting of propylene carbonate (PC) and acetone(Ac) and then heat treated to order improve the cycle performance. The heat treated organic slurry composite has initial discharge and charge capacity values of 1346 and 612 mAh g⁻¹, respectively. The reversible charge capacity value of 500 mAh g⁻¹ at 100th cycle with a high coulombic efficiency ~99%. The study shows the achieved significant improvement in cycle performance of SiO-Graphite composite.

And In this study, we tried electrochemical pretreatment to remove the initial charge capacity recovery though cc-cv (constant current-constant voltage) technique. we can resolved the present state that discharge capacity increase in initial cycle by 24 constant -voltage process.

제 1 장 서 론

오늘날 전지 개발에 대한 국가 간, 업체 간의 치열한 경쟁이 본격화되고 있다. 휴대용 전자기기뿐만 아니라 무선전동공구, 하이브리드 자동차 등의 개발로 충방전을 통해 재사용이 가능한 2차 전지는 사용범위가 갈수록 확대되고 있다. 전지란 내부에 들어 있는 화학물질(활물질)의 화학에너지를 전기화학적 산화-환원 반응에 의해 전기에너지로 변환하는 장치이다. 충전 후 재사용의 가능성 유무에 따라 1차 전지와 2차 전지로 나눌 수 있다. 1차전지로는 망간 건전지, 알카라인건전지, 산화은전지, 리튬 일차전지 등이 널리 사용되고 있으며, 2차전지에는 납축전지, Ni-Cd, Ni-MH, 리튬이차전지 등이 대표적이다. 이 중 리튬이차전지는 1990 년 이후 상업화에 성공하여¹⁾ 휴대전자기기 분야에서 높은 시장 점유율을 보이고 있으며, 향후 거대시장을 형성하게 될 전기자동차나 이동형 로봇의 전원으로써 미래의 성장동력 사업으로 주목받고 있다.

리튬이차전지는 양극, 음극, 전해질로 구성되며 두 전극은 분리막에 의해 분리되어 전기적인 단락을 방지한다. 양극(cathode)에서는 전지의 방전 반응 동안 음극에서 방출된 전자에 의한 환원(reduction)반응이 일어나며, 음극(anode)에서는 전지의 방전 반응 동안 전극 물질의 전기화학적 산화(oxidation)반응이 일어난다. 전해질은 전지에서 반응이 진행되는 동안 양이온 및 음이온이 반대 부호의 전극으로 이동하는 이온 전도체(ionic conductor)로서 수용액 및 비수용액의 액체전해질, 고분자 및 고체전해질이 사용된다.

리튬 2차 전지의 상용화는 음극소재의 선택이 좌우했다고 해도 과언이 아니다. 과거 미국, 특히 아르곤국립연구소를 중심으로 한 리튬 2차전지 연구에서 채택된 음극은 바로 리튬금속이었다. 그러나 이 전극을 유기용매의 액상 전해질과 사용하게 되면 싸이클이 진행됨에 따라서 심각한 안전 문제와 용량저하가 일어나기 때문에 개발 연구가 거의 중단되었다.²⁾ 일본의 소니사에서 바로

이 리튬음극을 탄소소재로 대체함으로써 현재의 리튬이온전지 및 리튬폴리머 전지가 가능했던 것이다.³⁻⁵⁾

상용 리튬 2차전지의 음극은 탄소계이며, 흑연계와 비흑연계로 나누어지는데, 층상구조를 가지는 흑연의 경우 뛰어난 사이클 특성을 보이고 있으며, 리튬이온이 흑연 내로 삽입될 때의 전위가 리튬의 평형전위에 근접하기 때문에 출력 전압이 리튬 금속을 사용할 때와 별다른 차이가 없다.⁶⁾ 그러나 통상적으로 알려진 이론적인 용량은 372 mAh/g으로 리튬금속이 갖는 3860 mAh/g 이상의 이론용량에 견주어볼 때, 용량이 작고, 또 고율충전 시 안전에 다소 문제가 있으므로⁷⁾ 흑연 음극을 대체할 재료로 실리콘(Si)⁸⁾, 주석(Sn)⁹⁾, 알루미늄(Al)¹⁰⁾ 등을 이용한 음극재료 개발이 연구되어 지고 있다.

그 중 실리콘(Si)은 최대 4200 mAh/g의 높은 용량을 나타내지만 실리콘과 합금화를 이루는 과정에서 실리콘의 높은 부피 팽창률로 인해 mechanical stress가 가해져 전극내부와 표면의 분열이 발생하고 전해질로 활물질이 탈락되어 전기적 접촉성 저하로 사이클 용량이 급격하게 퇴화하는 단점이 있다.¹¹⁻¹³⁾

이러한 전극의 부피 변화 문제점을 해결하기 위해서 많은 방법들이 소개되었다. 전극물질을 나노 크기로 줄임으로써 전극의 절대적 부피 변화를 최소화하는 시도가 있었다. 실질적으로 가장 많은 성능 개선을 보인 방법으로써 그 후 대부분의 많은 연구들이 현재 나노크기의 분말을 사용하고 있다.^{14,15)} 그러나 합금 물질들은 충방전이 진행되면서 입자가 성장하게 되며, 또한 성장한 입자는 다시 큰 부피변화를 겪게 되어 분쇄 현상이 발생하여 그 성능 개선에는 한계가 있었다. 따라서 이러한 입자의 성장을 억제하고 전극의 전자 전달 경로를 증가하기 위해서 합금을 탄소로 코팅하는 합금-탄소 복합체 재료가 널리 연구되고 있다. 또 다른 전극의 부피변화를 완화하는 방법으로 비활성의 물질을 첨가한 active/inactive 화합물을 사용하는 것이 있다. 대표적으로 1996년 일본 Fuji사에서 만든 주석산화물 음극 물질은 리튬이 삽입되면서 리튬과

주석의 합금이 형성되는 동시에 리튬 산화물 (Li_2O) 이 형성되는데^{16,17)}, 이 리튬 산화물은 리튬과 반응하지 않는 매트릭스로 작용하며 활물질인 주석을 잡아주는 접착제 역할을 하게 된다. 하지만 초기 리튬 산화물 생성으로 인한 비가역의 문제를 해결하지 못해 상용화에는 실패하였다.

최근 들어 부피변화를 완화시켜 주는 상으로 탄소를 사용하려는 연구가 많이 진행되고 있다. 탄소재료의 경우 전자전도성도 우수하며 합금 물질에 비해 부피변화도 거의 없으며, 스스로 리튬과 반응하여 용량을 나타낼 수 있는 큰 장점을 가지고 있어서 탄소와 합금 음극 물질과의 복합체에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 고용량 특성을 나타내는 산화실리콘과 흑연의 복합체를 제조하여 흑연으로 산화실리콘의 부피팽창을 완화시키고, 고용량 특성을 가지는 실리콘계 음극 재료(SiO-C)를 개발하여 전지 적용 특성을 연구하였다. 산화실리콘과 흑연복합체는 초기 충방전에서 충전 비용량이 증가하고, 사이클 특성이 좋지 않았다. 이에 본 연구에서는 복합체와 유기용액을 혼합하고 열처리를 시도하여 표면개질을 시도하여 사이클 특성을 향상하였으며 첫 충방전에서 정전압 프로세스를 채용함으로써 초기 충전 비용량 증가현상을 해소할 수 있었다.

제 2 장 이 론

2.1. 전지의 역사

오늘날 전지를 서술하기 위해 전지의 역사를 살펴보고자 한다.

전지 개발의 역사는 약 200년전으로 거슬러 올라간다. 2007년 오늘의 전지는 과학자들의 전기화학 실험을 통해 얻어진다. 전기화학적으로 전류를 개발하게 된 것은 1791년 이태리의 동물학자인 Luigi Galvani가 개구리를 해부하다 핀셋에 닿은 근육이 움직이는 것을 보고 전기적 구동력을 생각한데서 시작된다. 그의 제자인 이태리의 Alessandro Volta는 이 현상을 기초로 최초의 1차 전지인 볼타전지를 발명하였고 전기화학적으로 전류가 발생한다는 이론을 정립하였다. 볼타는 또한 전류의 발생을 동물전기로 설명했던 갈바니의 모순점을 지적하고, 구리와 아연 같은 금속이 접촉함으로써 전류가 발생한다는 접촉이론을 발표하였다. 이후, 1802년 독일의 Gautherot가 백금판을 사용하여 물을 전기분해한 후 백금판에 극성이 형성된다는 것을 발견하면서 본격적인 전지의 연구가 시작되었으며, 영국의 Davy가 용융염을 전기분해하여 경금속을 분리하는데 성공하였고, 1833년 영국의 화학자인 Faraday는 이온의 존재를 가정하고 전해법칙(電解法則)을 설명하여 전기분해에 관한 법칙을 알아내었다. 이와는 달리 1803년 독일의 물리학자 Ritter는 고테로트의 실험을 계속하여, 금이나 은과 같은 여러 가지 금속판으로 조그마한 전지를 만들고 금속판 사이에 젖은 형겔을 끼워 넣었고, 이후 염화나트륨(NaCl)용액과 구리판으로 된 전지를 고안하였다. 이렇게 하여 충전과 방전을 함으로써 전류를 저장할 수 있는 최초의 2차전지가 개발되었다.

이후 국내와 국외 전지의 역사를 대략적으로 그림1에 나타내었다.

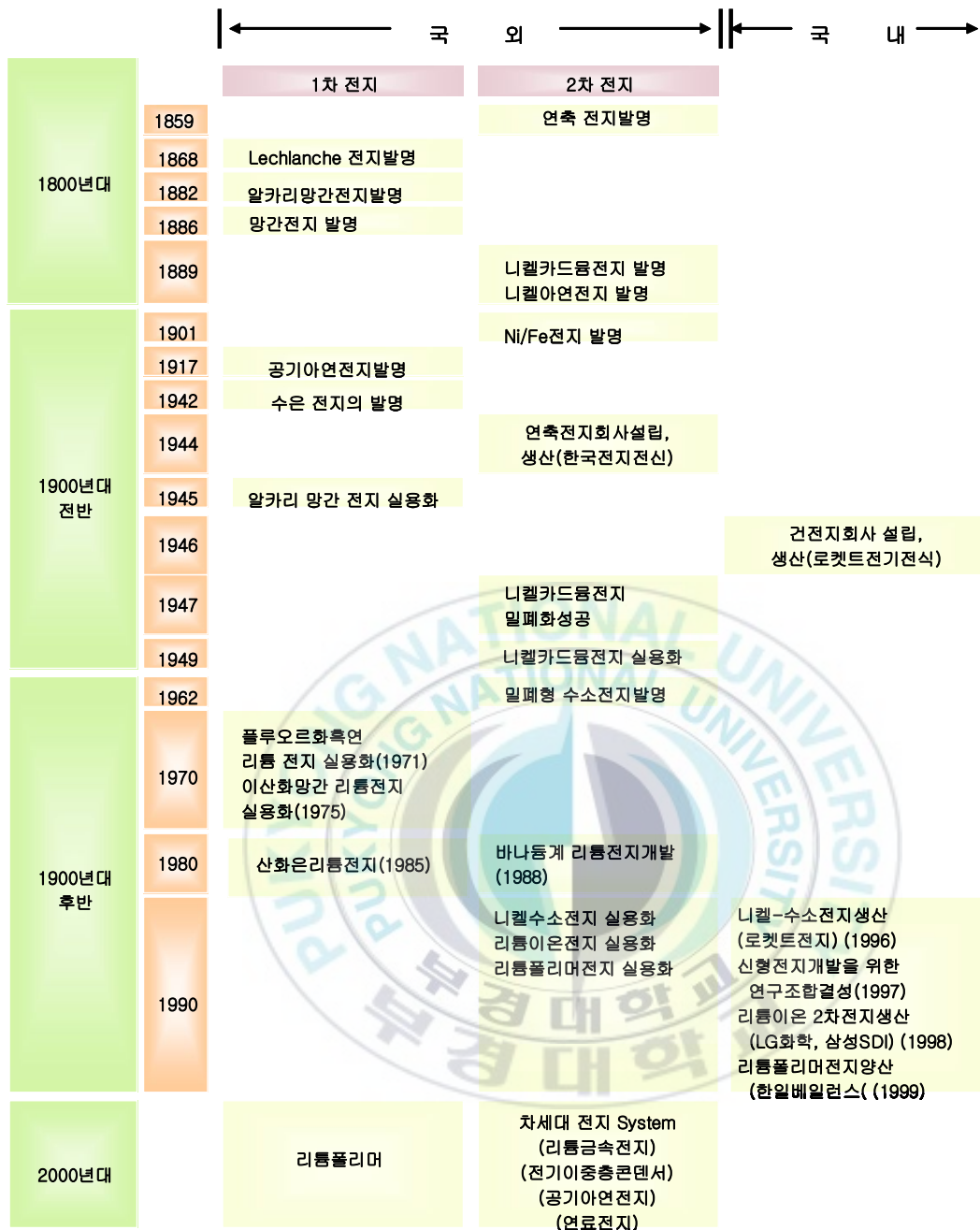


Figure 1. The history of battery.

2.2. 전기 화학 전지의 기본 개념

전지에서 반응이 일어날 때 두 개의 전극을 연결하는 외부도선을 따라 전자가 이동하며, 두 개의 전극 사이에 존재하는 전해질을 통하여 이온이 이동함으로써 전체적으로 폐회로(closed circuit)를 구성하게 된다. 전지 반응이 진행되는 동안 전극/전해질 계면에서의 전하이동(change transfer)이 전자이동→이온이동에서 이온이동→전자이동의 형태로 일어난다.

전지에서 일어나는 반응을 전지가 방전할 때를 기준으로 설명하면 다음과 같다. 음극에서 양이온을 전해질에 방출 전자가 도선을 따라 외부 회로로 유출되는 산화 반응이 일어나며, 한편 양극에서는 음극에서 유출된 전자가 외부 회로를 따라 전자가 유입되어 환원 반응이 일어난다. 이처럼 전지에서는 산화-환원 반응이 비가역적이면 그 전지는 1차전지라 불리며, 그 반응이 가역적이면 2차 전지라 한다. 여기서 가역적이라 함은 전지를 통하여 흐르는 전류를 반대 방향으로 흐르게 하였을 때 전체 전지 반응이 반대로 진행되는 것으로서, 이러한 전지는 방전된 후 다시 충전하여 사용할 수 있는 전지이다.

전기화학 에너지 변화 시스템에서의 에너지 저장 또는 출력 특성은 전기화학반응의 열역학적 그리고 동력학적 식들에 의해서 결정된다. 먼저 열역학적 관점을 고려해보면, 가역적인 전기화학 변환에 대한 기본적인 열역학식은 다음과 같다.¹⁸⁾

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

여기서 ΔG 는 Gibbs자유에너지로써 어떤 유용한 일을 가능하게 하는 반응의 에너지를 말하며, ΔH 는 엔트로피로써, 반응에 의해 방출된 에너지를 가리키고, ΔS 는 엔트로피, T 는 절대온도로써 $T\Delta S$ 는 물질의 불규칙성과 관련된 열을 말한다.

또한 ΔG 는 어떠한 주어진 반응에 있어서 가능한 net useful energy를 나타내므로 이를 전기적 의미로 나타내면, 셀에서 일어나는 반응의 net available electrical energy는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta G = -nFE \quad (2)$$

여기서 n 은 반응물 원자당 전달되는 전자의 수를 말하며, F 는 Faraday 상수를 나타내며 E 는 어떠한 화학반응이 이루어지는 전지에서의 전압으로써 전지 반응의 기전력을 나타낸다. cell의 전압은 어떠한 주어진 반응에 대해 각각의 특징적 값을 가지게 되며 따라서 intensity 요소로 생각되어진다. 그리고 온도와 압력 등도 열역학적 계산에 있어서 전기화학 반응에 직접적으로 적용되어진다. 자발적 반응의 경우 자유에너지는 음의 값을 갖고 양의 기전력을 갖게 된다. 또한 Van't Hoff isotherm은 어떠한 화학반응에 대한 자유에너지의 관계식을 나타낸다.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln(a_P/a_R) \quad (3)$$

여기서 R 은 기체상수를 말하며 T 는 절대온도와 a_P 와 a_R 은 각각 생성물과 반응물의 activity를 나타낸다. 따라서 상기의 (2), (3)식을 결합하면 전기화학반응의 Nernst 식을 유도할 수 있다.

$$E = E^0 + (RT/nF)\ln(a_P/a_R)$$

또한 주어진 전지의 열역학적 가역성을 가정하면, (1)과 (3)식으로부터

$$\Delta G = -nFE = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - nFE(dE/dT) \quad (4)$$

를 유도할 수 있으며 이식으로부터 가역적 열 효과를 얻을 수 있다. 다시 말해 전지 전압의 온도에 관한 함수를 측정하면 ΔS , 엔트로피를 측정할 수 있고 이로부터 많은 열역학적 값들을 계산해낼 수 있다. 예를 들어 (dE/dT) 즉 ΔS 가 양의 값이면 전지는 충전 시에는 가열되고 방전 시에는 냉각된다. 그러나 이러한 엔트로피 열은 일반적으로 셀이 작동할 때 발생하는 비가역적인 열의 방출에 비해 매우 작다. 다음의 식은 셀이 어떠한 제한된 전류 값으로 충전과 방전이 이루어질 때 발생하는 전체 열의 발생 양으로써 가역적인 열역학적 열의 발생과 비가역적으로 셀의 작동 시에 발생하는 비가역적인 joule 열을 모두 포함하는 식이다.

$$q = T\Delta S + I(E_{ocv} - E_T) \quad (5)$$

그리고 이러한 비가역적인 열은 E_{ocv} , open circuit voltage (OCV)와 E_T , 실제적인 전지 단자 전압의 함수로써 나타낼 수 있다. 따라서 셀의 방전 중에 발생하는 전체 열은 열역학적 엔트로피에 의한 열과 비가역적 열의 합으로 나타내어지며, 이러한 열은 전극의 반응이 일어나는 표면에서부터 전지내부로 전달된다. 그런데 이러한 열의 발생은 저출력용 전지에서는 문제가 안되지만 고출력용 전지에는 폭발 등을 발생시킬 수 있는 중요한 문제가 된다.

열역학은 평형상태에서의 반응과 주어진 반응에서 최대로 방출될 수 있는 에너지를 다룬다. 그러나 전지의 전류가 흐르게 되면 반응의 동력학적인(kinetics) 한계 때문에 평형상태에서의 전압보다 전압이 떨어지는 현상(polarization)이 발생하게 된다. 전극의 반응 메카니즘은 물리적 화학적 단계뿐만 아니라 전하 전달반응을 포함하는 전기화학적 단계를 포함한다. 그리고 이러한 각각의 단계에서의 속도가 전체 전지의 동력학을 결정하게 된다. 기본적으로 이러한 분극화 현상은 크게 세 가지의 형태로 나뉠 수 있다. 첫 번째

는 활성화 분극으로써 전극과 전해질 표면에서 발생하는 전기화학적 산화 환원반응과 관련된 kinetic이고, 두 번째는 저항 분극으로써 전지를 구성하는 각 성분의 전향과 구성 성분끼리의 접촉문제로 발생하는 저항 등과 관련이 있다. 세 번째는 농도 분극으로써 전지 작동 시에 대량 이동의 한계로 인해 발생하게 된다. 일반적으로 분극은 다음과 같이 나타낸다.

$$\eta = E_{OCV} - E_T \quad (6)$$

여기서 E_{OCV} 는 open circuit에서의 전지의 전압이고, E_T 는 전류 I 가 흐를 때 전지의 단자 전압을 말한다. 활성화 분극은 전극과 전해질의 표면에서 발생하는 전하전달반응의 동력학적 방해 때문에 발생하며 이러한 형태의 동력학은 활성화물 경로를 통하여 반응이 진행되는 상전이 이론으로써 설명되어진다. 이때 반응 속도 결정 단계는 활성화물의 분리과정이다. 전하전달 반응에 의해 제어되는 전지의 반응속도 즉 전류는 Butler-Volmer식에 의해 묘사되어진다.

$$I = i_0 \exp(aF\eta/RT) - \exp(-(1-a)F\eta/RT) \quad (7)$$

여기서 i_0 는 교환전류밀도으로써 $i_0 = K_0FA$ 로 나타낼 수 있으며 K_0 는 전극반응의 반응속도 상수이고 A 는 반응물들의 activity의 곱이다. a 는 이동 계수으로써 전하전달 반응의 속도상수를 변화시키는 과전압의 정도로 고려될 수 있다. 교환전류밀도는 그 값이 큰 반응일수록 좀 더 가역적인 반응이고 주어진 전류에서 상대적으로 작은 분극을 겪게 된다. 따라서 교환전류밀도값이 더 큰 전극이 전지에의 응용에 더 이롭게 된다. 이러한 활성화 분극은 매우 빨리 발생하고 퇴화되므로 대략 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ sec 사이의 전압의 변화로써 나타내진다. 저항 분극은 전해질 저항, 전극 물질 자체의 저항, 입자간 접촉 저항 또는 전극의 표면에 생긴 전해질분해에 의한 저항막 등에 의해 발생하게 된다. 이러한 저항 분

극은 $n_e = IR$ 의 식에 의해 정의된다. 또한 산화-환원 반응이 일어나면 전극과 전해질 표면에서 활성 개체의 양이 변화하게 되어 확산과 같은 대량 이동에 영향을 주는데 이러한 영향을 농도 분극이라고 하며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$n_e = (RT/n) \ln(C/C_0) \quad (8)$$

여기서 C 는 전극표면에서의 농도이고 C_0 는 벌크 용액에서의 농도이다.

2.3. 리튬이차전지의 구성

리튬이차전지는 양극, 음극, 그리고 전해질의 세 가지 구성요소로 이루어진다. 음극 재료는 전자의 에너지가 양극에 비해 상대적으로 큰 전극이며 이에 비해 양극은 전자의 에너지가 작은, 전위가 높은 전극이다. 두 전극은 적절한 매질로 연결되고, 외부 저항이 도선으로 주어진다. 전위차에 의해 음극으로부터 양극으로 전하이동이 발생한다. 전자가 음극에서 양극으로 이동(전류는 양극에서 음극으로)하는 반응을 방전이라 하는데, 전지 방전 시 양극으로의 리튬이온의 충전삽입(intercalation)이 일어나고, 음극으로부터 충전추출(deintercalation)이 일어난다. 또한, 전자의 이동방향은 각각의 전극에서 리튬이온의 이동방향과 반대이다. 리튬 2차 전지에서 양극 재료는 보통 전이금속 산화물 (Li_yMO_n)이나 다이칼코겐 화합물(dichalcogenides) 사용되며, 음극 재료로는 리튬 금속이나 탄소, 비탄소계 활물질이 사용된다. 그림2는 방전 시 리튬 2차 전지의 내부를 통한 전자와 이온의 이동을 개략적으로 표시한 것이다.

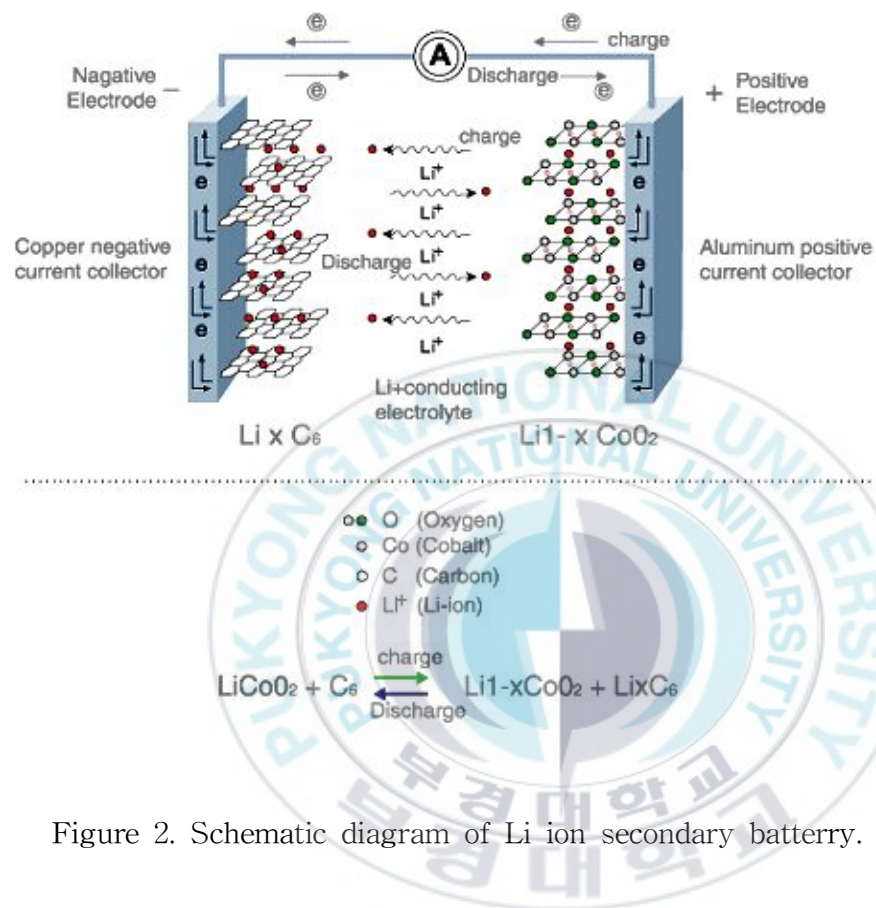


Figure 2. Schematic diagram of Li ion secondary battery.

2.3.1. 양극

리튬 2차전지에 사용되는 양극재료는 전해질에 대한 화학적 안정성, 충방전 시의 가역성, 높은 에너지밀도를 가져야 하고, 또한, 전기전도도가 높아야 하며 전해질에 용해되지 말아야 하며, 리튬과 가역적인 반응이 가능하여야 하고 층간삽입 및 층간 탈리 시의 부피변화가 적어야 한다. 양극재료는 1970년대 중반에 층상 화합물 TiS_2 의 한쪽에 위치한 금속 결합층에 전기 화학적인 삽입 반응으로 리튬을 삽입/탈리시켜 리튬 이차전지 양극이 된다는 것이 Whittingham에 의해 제안하였으나 충방전 사이클에 대한 구조의 불안정성 등으로 실용화에 이르지 못하였다. 그 후 1980년에 Goodenough 그룹은 새로운 양극으로서 LiCoO_2 가 4V를 넘는 충방전 전위를 보이는 활물질이 된다고 제안하였다.¹⁹⁾ 1990년대 초반 SONY사에서 리튬 2차전지의 상업화에 성공한 후, 시장에 진입한 양극 소재는 LiCoO_2 , modified LiCoO_2 , LiMn_2O_4 이었다.²⁰⁾ LiCoO_2 는 층상결정구조(육방, hexagonal)를 가지는 물질로 Li층과 Co층이 교대로 배열되어 있는 열린 구조를 가지고 다른 재료에 비해 제조가 용이하며, 고전지전압의 특징을 가지고 있으나, Co의 비싼 가격으로 LiNiO_2 양극재료가 개발되었다.²¹⁾ LiNiO_2 는 LiCoO_2 와 같은 층상결정구조를 갖고 충방전 전위가 LiCoO_2 보다 약간 낮기에 전해질 분해할 위험도 낮으며 가격측면에서 유리하다. 그러나 Ni^{3+} 가 안정하지 못하여 리튬층에 Ni이 들어가는 결함(defect) 구조가 합성되었다. 그래서 합성 시 산소분압을 높여주어야 하고 그에 따른 합성 재현성의 문제, LiCoO_2 에 비해 흡습율이 크다는 단점 때문에 실제 전지로 적용하는데 제약을 받고 있다.

이외에도 많이 연구된 고전압 양극 재료로 LiMn_2O_4 가 있다.²²⁾ 이 재료는 스피넬 화합물이며 3차원적인 골격구조를 가지고 있다. 용량이 120 mAh/g으로 LiCoO_2 에 비해 낮으나 합성이 쉽고 안정성이 우수하며 저렴하기 때문에 대형 전지용 양극 재료로 주목을 받고 있다. LiMn_2O_4 는 리튬의 삽입/탈리 과정에서도 입방체를 유지하면서 등방성 부피변화를 하기 때문에 비등방성 부피변화를

하는 층상구조보다 더 안정하다. 하지만 Mn의 평균 산화수가 3.5미만으로 떨어지면 Jahn-Teller distortion에 의해 격자의 불균일성이 증가하게 되고 결과적으로 싸이클 안정성이 떨어지게 된다. 또한 55 °C에서 전해질과 스피넬이 접촉할 경우 스피넬 물질이 화학적으로 불안정하여 결정구조가 붕괴되어 전해질로 망간이 녹아 나온다는 사실을 보고하였다.²³⁾

황원소는 리튬전지에 대해서 알려진 양극 가운데, 거의 최고의 이론적 용량인 1,672 mAh/g과 이론적인 비에너지 2,600 Wh/kg을 가진다. 자원도 풍부하고 가격도 싸며, 환경친화성이기 때문에 리튬-황 전지가 고성능 리튬전지의 차세대 주자로 각광을 받고 있다. 그러나 액체전해질을 사용하는 리튬-황전지는 활물질의 이용률이 매우 떨어지고 재충전성이 나쁘기 때문에 상온에서의 리튬-황전지의 이용을 어렵게 한다는 것이 알려졌다. 이러한 난제들이 많은 연구자들로 하여금 황 원소대신에 DMC, FeS₂ 및 CuS와 같은 황화합물을 이용하도록 만들었으나, 이들의 이론적인 용량은 낮아지는 결점이 있다.

LiFePO₄소재는 올리빈 구조로 경제성 및 환경적인 측면에서 새로운 양극 소재로 대두되었다.²⁴⁻²⁶⁾ Delmas 그룹이 처음으로 Nasicon 구조인 LiTi₂(PO₄)₃ 물질이 가역용량 130 mAh/g 으로 리튬의 삽입/탈 리가 가능함을 증명하였다. 이후로 Fe₂(SO₄)₃, TiNb(PO₄)₃ 와 같은 수많은 polyanion 물질이 연구되었다. 그러나 Nasicon 물질은 낮은 전기 전도도 때문에 실제로 리튬 전지에 사용하는데 많은 어려움이 있다. 하지만 전도성 탄소의 첨가와 낮은 전류 밀도로 충방전이 될 때 100 mAh/g 이상의 용량 발현을 보여준다. Olivine 구조의 LiFePO₄는 170 mAh/g 의 이론용량 값을 가지고, Ratvet은 LiFePO₄를 탄소로 코팅하는 방법에 의해 높은 전류 밀도에서도 좋은 충방전 특성을 보여준다는 것을 증명하였다.

2.3.2. 음극

리튬 이온 전지 상용화의 초기 단계에는 음극(anode) 재료로서 리튬 금속을 사용하였다. 그러나 리튬이 유기 전해액과 반응하여 전극 표면에 부동태 피막(passivation film)을 형성시키고, 충전과정에서 리튬 금속에 수지상(dendrite)을 형성하여 전기화학적 반응특성을 저하시키고 심한 경우 분리막(separator)을 뚫고 양극(cathode) 재료에 이르기까지 성장하여 내부 회로 단락을 일으키는 문제점이 발생하였다.²⁾

이러한 문제점을 해결하기 위하여 대체용 부극 재료로 리튬을 가역적으로 삽입/탈리(intercalation/deintercalation)시킬 수 있는 카본 재료가 부극 재료로서 활발하게 연구 개발되었다.⁶⁾ 카본 재료는 금속 리튬에 비해 안정성과 충방전 특성이 우수하고, 리튬 금속의 전위(potential)와 거의 동일한 전위를 나타내어 리튬 이온 전지의 부극 재료로서 적합하다. 카본 재료는 결정성과 미세구조, 표면 형태에 따라 전기화학적 반응특성이 매우 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다. 그러나 흑연의 경우 통상적으로 이론 용량이 372 mAh/g으로 리튬금속이 같은 3860 mAh/g의 이론용량에 견주어볼 때, 용량이 작고, 또 고율충전 시 안전에 다소 문제가 있다.⁷⁾ 따라서 리튬 금속을 대체하면서도 1970년대부터 리튬 금속음극을 대체할 목적으로 연구된 것으로써 리튬과의 전기화학적 합금 반응을 이용하여 리튬의 수지상 성장을 막아 안정성과 효율을 향상시키고자 하였다. 합금음극 재료로는 Si⁸⁾, Sn⁹⁾, Al¹⁰⁾, Mg²⁷⁾, Zn²⁸⁾, Sb²⁹⁾, Pb³⁰⁾ 등이 있다. 이러한 합금음극은 충방전 시 리튬과 반응하면서 부피가 팽창/수축을 반복하게 되어 이 때 발생하는 응력 때문에 전극 물질의 파괴가 일어나 반복 충방전에 따른 용량 감소가 일어나는 단점을 갖고 있다. 충방전 용량감소의 문제점을 해결하기 위해 제시되어진 방법은 다음과 같다. 첫 째 활물질 자체의 크기를 초미립화 함으로써 리튬과의 반응 시 나타나는 절대적 부피변화 값을 최소화하여 충방전 사이클 특성을 향상시키고자 하는 방법, 둘째 활성/비활성(active/inactive) 복합 합금 물질의 개념을 이용하여 리튬과 반응

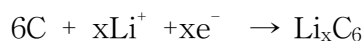
하는 활성 상에서 반응 시 일어나는 부피변화를 비활성 상이 완충시킴으로써 전극의 파괴현상을 완화시키는 방법, 셋 째 흑연 계 음극물질에서의 리튬의 삽입/제거와 같은 반응을 이용하여 상변화로 인한 부피변화를 최소화하고자 방법, 넷 째 전기전도도가 좋은 카본을 사용하여 사이클 특성을 향상시키고자 하는 금속-카본 복합체 방법 등이 있다. 본 논문에서 SiO산화물의 부피팽창을 완화시키고자 하여 사용한 방법은 흑연 계 음극활물질과의 합금화 방법이다. 이에 따라 흑연 계 음극활물질과 실리콘 계 음극활물질에 관해 서술하고자 한다.

Table 1. Kind of Anode Active Materials

	Graphite	Al	Si	Sn
Theoreticalspecificcapacity(Ah/kg)	372	1535	4010	959
Theoreticalvolumetriccapacity(Ah/l)	833	4630	9340	7000
Volumechanges(%)	12	238	297	257

2.3.2.1. 탄소재료

흑연에 리튬이 산화되는 현상은 1972년에 Herold에 의해 처음 발견되었다. 리튬을 흑연이나 카본재료의 층상 사이로 삽입 되고, 쉽게 탈리되어 리튬 2차 전지의 부극으로 사용 된다. 흑연의 경우 흑연 층 카본원자 6개당 1개의 리튬 원자가 LiC₆의 형태로 삽입되어 다음 반응식으로 이루어진다.³¹⁾



흑연재료는 금속 리튬에 비해 안정성과 충·방전 특성이 우수하고, 리튬 금속의 전위와 거의 동일한 전위를 나타내어 리튬 이온 전지의 음극 재료로서 적합하다. 탄소재료를 음극으로 사용할 경우 리튬 금속 부극에 비해 에너지밀도 및 출력밀도는 뒤떨어지지만 수지상 성장이 없어 전지수명과 안전성을 향

상시킬 수 있고, 탄소전극의 전위도 리튬 금속과 유사하므로 고전압 특성을 살릴 수 있다.

탄소재는 일반적으로 하드카본, 소프트카본, 천연흑연 또는 합성흑연으로 구분할 수 있다. 하드카본과 소프트카본은 모두 비흑연계 탄소라는 공통점을 가지고 있다. 하지만 소프트카본의 경우는 고온의 열처리를 통해 흑연화가 가능한 반면 하드카본은 그렇지 못하다는 점에서 구분된다. 하드카본은 열경화성수지나 유기 화합물 등을 탄화시켜서 얻을 수 있으며, 수 개의 층으로 이루어진 작은 흑연층상의 결정들이 불규칙하지만, 어느 정도의 배향성을 가지고 배열되어 있는 구조이다. 이러한 이유로 소프트카본은 고온 열처리를 통해서 흑연화가 가능하다. 현재 리튬 이차 전지의 음극재료로 탄소재료는 흑연질 재료와 비흑연질 재료가 모두 사용되고 있다.³²⁾ 우선 흑연질 재료는 향상에 따라 천연흑연 등의 판상흑연과 MCMB(meso carbon micro bead) 등의 구상흑연, 그리고 섬유상 흑연으로 나눌 수 있다.³³⁾

그림3은 본 연구에서 사용된 흑연재료인 MCMB-628의 전위변화도를 나타낸다. 결정성이 잘 발달된 흑연 전극에 대한 초기 충전 반응에서 리튬이 삽입(intercalation)될 때 리튬 전극에 대한 전위가 약 0.8V 부근에서 약간의 전위 평탄구역을 나타낸 후 급격하게 감소하며, 0.25V 이하의 전위 영역에서 대부분의 리튬의 삽입 반응(방전 시에는 탈리반응)이 일어난다. 이와 같이 충전 및 방전 반응 동안 흑연에서의 환원 및 산화 반응 전위가 낮아 리튬 금속을 대신해서 리튬이온전지의 음극 소재로서 사용하기에 적합하다. 흑연에서의 리튬 삽입반응은 흑연의 모서리 면을 통해서 일어나며 기저 면에서는 구조적 결함이 있는 부분에서도 일어날 수 있다. 0.25V 이하의 전위에서 일어나는 리튬의 삽입 반응은 삽입된 리튬 이온의 농도가 낮을 때에는 리튬 이온이 층을 형성하고 인접한 흑연 층에는 삽입하지 않는다. 이때 리튬 이온이 채워지지 않은 흑연 층이 주기적으로 배열되며 흑연 내로 삽입된 리튬 농도가 증가함에 따라 리튬 이온층 사이에 비어있는 흑연 층의 수가 점차로 줄어들어 최

종적으로 최대로 리튬이 삽입된 LiC_6 상태에서는 리튬 이온층과 흑연 층이 교대로 배열된 상태가 된다. 이러한 단계적인 리튬 삽입과정을 스테이징 (staging)이라 한다. 이러한 리튬 삽입 반응에 따른 스테이징 현상은 일정한 전류 하에서 측정된 충전 곡선에서 관찰되는데 충전 곡선에서 전위 평탄 구간은 두개의 상이 공존함을 의미하며 리튬 삽입 농도가 증가함에 따라 높은 스테이지(stage)에서 낮은 스테이지로 변화되며 리튬 탈리반응(방전 반응) 시에는 역 반응으로 진행된다. 한편 일정한 속도로 전위를 증가시키면서 측정된 전위 증가에 따른 방전 전류 곡선에서 충전 곡선에서 나타나는 전위 평탄 구역은 피크(peak)의 형태로 나타난다.

리튬 삽입반응 동안 흑연 층의 적층 순서는 $\text{ABAB} \dots$ 에서 $\text{AAAA} \dots$ 로 전환되어 LiC_6 상태에서는 두개의 인접한 흑연 층은 서로 같은 배열로 존재하게 되며.³⁴⁾ 리튬 삽입에 의해 먼간 거리는 증가한다. LiC_6 상태 기준으로 10.3% 증가한다.³⁵⁾ LiC_6 상태에서 흑연 층 사이에 삽입된 리튬 이온층에서의 리튬 배열은 인접한 자리에는 존재하지 않은 상태를 유지하며 LiC_6 상태는 흑연의 무게 당 용량으로 372 mAh/g 으로 이는 흑연의 이론적 용량의 한계를 나타낸다.

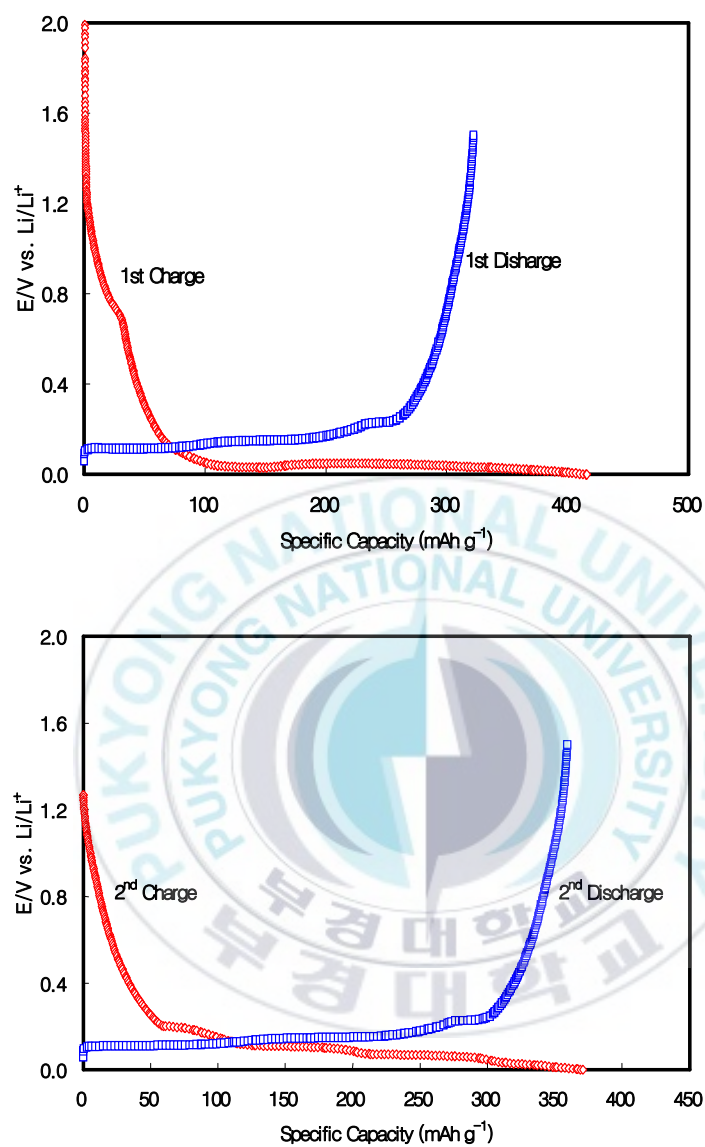


Figure 3. Constant current charge/discharge curves(1st and 2nd cycle) of the graphite MBMB 628.

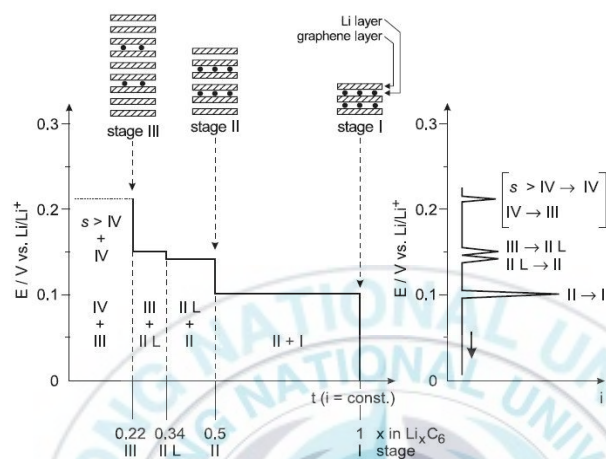


Figure 4. Stage formation during electrochemical intercalation of lithium into graphite. Left : schematic galvanostatic curve. Right schematic voltammetric curve.²⁵⁾

2.2.2.2. 실리콘재료

리튬-카본 계보다 우수한 성능을 나타내는 소재를 찾기 위한 노력이 많았으며, 이러한 개선은 더 큰 전류밀도에서 안전하게 동작하는 능력, 첫 싸이클 비가역 용량손실의 저감, 싸이클 진행에 따른 용량 감소의 저감, 작은 비표면적, 저가격 등을 포함하고 있다. 최근 음극활물질로서 금속-금속 합금 혹은 화합물 반도체 대신에, 금속과 메탈로이드인 합금, 보론과 보론화합물(AlB_6 , B_4C , BN , CaB_6 , LaB_6 , SiB_3), 실리콘화합물($CaSi_2$, $CoSi_2$, $FeSi_2$, $NiSi_2$, Mg_2Si), 결정질 및 비정질 Si와 SiO 에 대한 연구가 진행되고 있다.

리튬이 Si원소와 반응한다는 사실은 오래전부터 알려졌다며, Li-Si 합금이 400 °C 근처서 동작하는 고온의 용융염 전지의 음극으로 관심을 받아왔다.³⁷⁾ 리튬과 Si 이원합금 계와의 반응도 고려되었으며, 열역학적 고려에 의한 예측도 이루어졌다. Mg_2Si 는 유망한 후보로 예측되었으며, 이에 관한 실험은 고온에서 유용한 전위영역에서 매우 큰 용량을 나타냈다.³⁸⁾ 상온에서의 리튬과 Mg_2Si 의 반응에 대한 실험이 이어서 보고되었다.³⁹⁾

실리콘, 실리콘산화물과 리튬 실리카 유리 및 기계적 합금에 의한 비정질 $SiO-SnO$ 혼합물⁴⁰⁾ 등을 포함하는 비정질 음극에 대한 연구도 있으며, 매우 높은 리튬활성을 갖는 산화물 혹은 합금전극의 작동 중에 결정질과는 전혀 다른 성질을 갖는 비정질 상이 형성되는 것이 발견되었다. 표2에 몇몇 실리콘계 소재에 대한 비용량을 소개하였다.

실리콘은 충전 시에 Li 3.75개와 반응하여 최종 산물로 $Li_{15}Si_4$ 를 이루게 된다고 알려져 있다. 이때의 이론용량은 4010 mAh/g으로 흑연재료의 10배 이상이며 주석재료에 비해서도 4배 이상의 큰 용량을 가지고 있다. 그러나 실리콘의 경우에는 충방전 시의 부피변화가 310 %로 260 %인 주석보다 크며 전기전도도도 나쁘기 때문에 용량의 감소도 더욱 심하게 발생한다. 활물질의 전도도가 매우 나쁘기 때문에 전자의 전달경로가 만들어지는 부분인 삼상계면(triple phase boundary, TPB)에서만 반응이 발생할 수 있게 된다.

Table 2. Specific Capacity Data for Several Silicon Composite Anode Materials³⁰⁾

Precursor	Molecular weight	First delithiation (Li/mol)	Delithiation (mAh/g)
CoSi ₂	115.11	0.25	58
FeSi ₂	112.03	0.25	60
NiSi ₂	114.87	0.5	198
CaSi ₂	96.26	1.15	320
SiB ₃	60.52	1.0	443
SiO	44.09	1.1	669
α -Silicon	28.09	1.05	1002

따라서 집전체나 도전재와 접촉하는 점에서만 주로 반응이 발생하게 된다. 반면 용량 면에서 우수할 뿐만 아니라 낮은 전위에서 충·방전이 발생하기 때문에 전지의 구성 시에 높은 전압을 발현할 수 있는 장점을 가지고 있다. 실리콘의 경우는 첫충전이 이루어지면서 리튬이 삽입되고 실리콘의 결정성이 급격히 감소하게 된다. 이 때 리튬이 완전히 삽입되면 결정성이 거의 없는 비정질상이 되며 이후에 다시 리튬이 추출되어도 결정 상태로 돌아가지 않고 비정질 상태를 유지한다.

그림5에 실리콘의 부피팽창에 관한 특징을 나타내었다. 실리콘 입자는 충전 시 급격한 부피팽창이 일어나고 방전 시 리튬이온이 탈리되면서 부피가 감소하면서 물질 간 결합력이 감소하게 된다. 사이클이 진행되면서 이러한 부피팽창이 반복되어 심지어 집전체와의 결합력이 떨어져서 집전체에서 탈리되는 현상도 나타난다. 이러한 현상은 초기 충전 시 비가역 용량을 야기시키고 사이클 특성을 현저히 감소시킨다. 이러한 현상을 해결하기 위한 연구로써 실리콘 재료와 탄소재료를 혼합하거나 탄소재료를 코팅하여 전도성을 증가시키고 매트릭스를 형성하여 실리콘재료의 부피팽창을 막아주는 연구가 진행되어 왔다.¹¹⁻¹³⁾

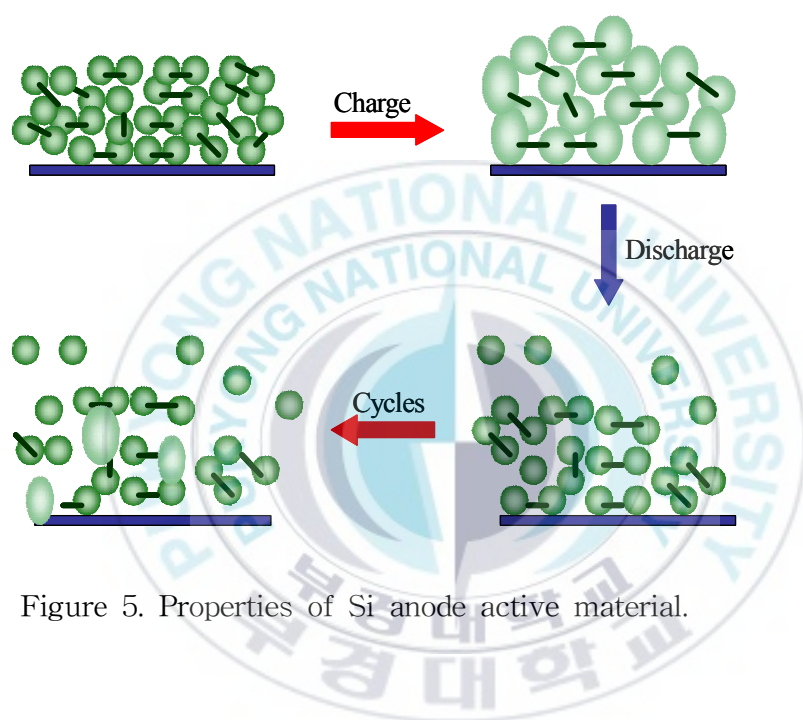


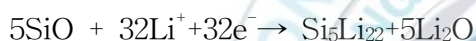
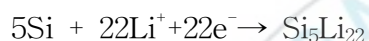
Figure 5. Properties of Si anode active material.

2.2.2.3. 산화실리콘의 특징

실리콘 계 음극활물질은 실리콘(Si), 일산화실리콘(SiO), 이산화실리콘(SiO₂)을 기본으로 들 수 있는데, 이 중 가장 안정한 자연 산출물은 SiO₂이며 리튬이차전지의 사용 환경에서 리튬과의 전기화학반응이 비활성이다. SiO와 Si는 리튬과 전기화학반응을 하며 SiO는 Si와 Li₂O로의 실리콘 환원과정을 거쳐서 Si는 Li-Si 합금을 형성한다⁴¹⁻⁴⁴⁾.

실리콘 재료의 전기화학 반응을 아래에 나타내었다. 반응에 의하여 1단계로 형성하는 Si과 Li₂O는 material particle 중에서 nanocrystallite를 형성하며 전위에 따라서 가역적인 반응을 할 수 있다.

금속 및 금속 산화물의 전기화학반응도 이와 유사하다.



실리콘을 포함한 산화물 재료의 반응기구(reaction mechanism)는 유사한 점이 많다. 산화물 재료의 매트릭스(matrix)에 reductive electrochemical force에 기인한 metallic 리튬(리튬이온과 전자)의 도입으로 결정격자는 Si와 Li₂O의 nanometer domain을 형성하고, 또한, oxidative electrochemical force에 따라 가역적으로 SiO와 리튬이온으로 되는 가역적인 전기화학반응을 하는 것으로 알려졌다. SiO는 주석 산화물 복합체 음극을 발표한 이후 연구자들에 의해 고용량을 가지는 음극활물질로 보고되었고 전기화학적 특징도 연구되고 있지만 아직 미흡한 상태이다.^{14,15)}

Nagao 등은 neutron elastic scattering에 의해 SiO는 metallic Si clusters가 SiO₄ tetrahedral 구조에 아주 미세하게 분포되어 있고, 리튬이 완전히 삽입되면 Li-Si alloy와 부분적인 리튬 산화물이 형성된다고 제안하였다.¹⁴⁾ Miyachi

등은 X-ray photoelectron microscopy (XPS)에 의해 Li-Si alloy, 부분적인 Li_2O 및 Li silicate(Li_4SiO_4)가 형성된다고 보고하였다.¹⁵⁾

2.2.3. 전해질

리튬 전지용 유기 전해질(organic electrolyte)은 유기 용매에 용질로써 리튬 염(lithium salt)을 용해한 이온전도체이다. 리튬 전지에 사용될 수 있는 전해질은 높은 이온 전도도, 높은 리튬염 해리도, 전극에 대한 화학적, 전기화학적 안정성, 넓은 온도영역에서 사용가능, 물리적 안전성, 저비용의 특성을 요구한다.

현재 리튬 2차전지에 주로 사용되고 있는 액체 전해질의 구성을 보면 유전상수(dielectric constant)가 높아 리튬염을 쉽게 해리 할 수 있는 EC(ethylene carbonate), PC(propylene carbonate) 등의 환상형 탄산 에스테르 계와 해리된 리튬이온의 원활한 이동(modility)을 하게하는 저점도(low viscosity) 성질을 갖는 DMC(dimethyl carbonate), EMC(ethyl methyl carbonate), DEC(diethyl carbonate) 등의 쇠상형 탄산 에스테르 계 유기용매들의 혼합물을 사용하고 있으며 리튬염으로는 LiPF_6 가 주로 이용되고 있다.⁴⁵⁻⁴⁷⁾ 이 같은 액체 전해액은 이온전도도가 상당히 높고 전극에 대한 화학적 및 전기화학적 안정성이 높으며 사용가능한 온도영역이 넓기 때문에 리튬이온 2차전지에 상용화 되어 있다.

LiPF_6 는 용매 내에서 다른 리튬염에 비해 높은 이온전도도를 가지고 있지만 LiPF_6 가 분해되어 만들어진 PF_5 가 수분과 반응하여 생성되는 HF는 전지의 가역성을 저하시키고 양극 물질의 분해에 직접적으로 영향을 주는 것으로 알려져 있다.⁴⁸⁾ 또한 다른 리튬염에 비해 낮은 분해 온도를 가지고 있는 단점도 지니고 있다. LiBF_4 는 낮은 이온전도도 값을 가지고 있지만 LiPF_6 에 비해 상대적으로 고온 특성이 우수하고 수분 반응성이 적은 것으로 알려져 있다. 이

에 LiTFSI(LiN(SO₂CF₃)₂)⁴⁹⁾, LiBETi(lithium bis (perfluoroethylene sulfonyl) imide)^{50,51)}, LiN(SO₂CF₂CF₃)₂)^{52,53)}가 개발되었고, 최근에는 LiBOB(lithium bis (oxolato)borate, LiBC₄O₈)이 연구되어 지고 있다.⁵⁴⁾



제 3 장 실험

3.1. 전극 활물질 제조

3.1.1. Si-SiO-Graphite 복합물질

복합체 합성을 위한 시작 물질로 실리콘(SI-100 silicon powder 99+%, Atlantic Equipment Engineers)과 실리콘산화물(silicon monoxide powder, 325 mesh, Aldrich)을 1:3, 2:2, 3:1 중량비율로 각각 기계적 볼밀링을 수행하였다. 8mm직경의 stainless ball 과 시료의 비를 10:1 중량비율로 볼밀링기를 이용하여 아르곤 분위기에서 350 rpm의 회전수로 4시간동안 ball-milling을 수행하여 1차 복합물을 제조하였다. 제조된 1차 복합물(Si-SiO)과 흑연(DAG-68, SODIFF Advanced Materials Co., Ltd.)을 1:1 중량비율로 350rpm에서 24시간 동안 ball-milling을 수행하여 2차 복합물(Si-SiO-Graphite)을 제조하였다. 복합체를 아르곤 분위기에서 승온온도를 5℃/min로 하여 900 ℃에서 1 시간 열처리하여 리튬이차전지용 음극활물질을 합성하였다.

3.1.2. SiO-Graphite 복합물질

산화실리콘과 흑연과의 복합체는 SiO분말과 흑연(DAG-68)의 기계적 볼밀링으로 제조하였다. 실리콘산화물(silicon monoxide powder, 325 mesh, Aldrich)과 흑연(DAG-68, SODIFF Advanced Materials Co., Ltd.)을 1:1 중량비율로 8mm직경의 stainless ball 과 10:1 중량비율로 볼밀링기를 이용하여 아르곤 분위기에서 350 rpm의 회전수로 볼밀링하여 복합물을 제조하였다. 최적의 ball-milling 시간조건을 찾기 위해 12, 18, 24, 30시간으로 각각 ball-milling을 수행하였다. 복합물을 아르곤 분위기에서 900 ℃에서 1 시간 열처리하여 리튬이차전지용 음극활물질을 제조하였다.

3.1.3. SiO-Graphite-Carbon 복합물질

산화실리콘과 흑연의 복합체는 3.1.2 에서 기술한 방법으로 24시간 기계적 볼밀링으로 합성하였다. 탄소 복합체의 제조를 위한 탄소 전구체로는 propylene carbonate(PC, Techno Semichem. Ltd)을 사용하였다. 아세톤에 PC를 일정시간 교반시킨 다음 기계적 볼밀링으로 혼합된 산화실리콘과 흑연 복합체를 넣고 1시간 교반시킨다. 이 복합재료를 승온온도를 5℃/min 750℃에서 2시간 동안 Ar분위기에서 열처리를 하여 SiO-Graphite-Carbon 복합물질을 합성하였다.

3.2. 실험용 전극 준비

실험용 전극은 음극활물질과 결합제인 PVDF(polyvinylidene fluoride)를 90:10의 전극 조성으로 극판을 제조하였다. 이후 나오는 충방전 용량은 90 %의 음극활물질을 기준으로 환산된 값이다. 먼저 PVDF를 혼합기(Thinky Mixer)를 사용하여 10 분간 용매인 NMP(N-methylpyrrolidone, 99 %, Aldrich Co.)에 용해시킨 후 활물질을 넣고 1시간 교반시켜 균질한 슬러리를 얻었다. 제조된 slurry를 구리 foil에 blade를 이용하여 바른 후 110 ℃ 오븐에서 2 시간 건조하여 NMP 용매를 증발시킨 다음 hot press roll을 사용해 전극을 압착시켰다. 제조된 전극은 120 ℃ 진공오븐에서 12 시간 동안 건조시켰다.

3.3. 실험용 전지 조립

건조된 음극 전극은 지름 1.4 cm 크기로 자른 뒤 Li metal 양극과 1M LiPF₆ in EC/EMC = 1/1(v/v)+2wt%VC (EC:ethylene carbonate, EMC:ethyl methyl carbonate, VC:vinylene carbonate) 전해액을 사용하여 2032형 coin cell을 구성하였다. 전지제작의 모든 공정은 내부 수분 함량 10ppm 이하의 아르곤 분위기의 드라이 룸 내에서 실시하였다. 조립된 전지의 안정화를 위해 24시간이 지난 후 실험을 하였다.

3.4. 전극 활물질의 분석

3.4.1. X-ray Diffraction (XRD)

원재료의 결정구조와 불순물이나 산화물의 유무 그리고 합성된 물질의 구조를 밝혀내기 위해 X선 회절분석(X-ray Diffraction, XRD)을 수행하였다. 이때 사용한 기기는 Philips사의 모델명 PW3710였으며 Cu-K α 선을 사용하였고, sampling width는 0.05, 10~80°의 범위를 degree, scanning speed는 0.5 deg/min의 조건에서 분석을 수행하였다.

3.4.2. Scanning Electron Microscopy (SEM)

합성된 물질의 표면향상을 관찰하고 분말 크기를 측정하기 위하여 Hitachi사의 S-4800모델로 주사현미경 분석(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 수행하였다.

3.4.3. Transmission Electron Microscopy (TEM)

합성된 물질의 표면향상을 관찰하기 위해 JEM-2010(JEOL)모델로 투과전자현미경(Transmission electron microscope)을 수행하였다.

3.4.4. Particle Size Analyzer (PSA)

원재료의 입자크기를 분석하기 위해 PSA를 수행하였다. 분석기기는 Coulter Corporation의 LS230 &N4PLUS모델을 사용하였고, 용매는 에탄올로 하여 측정하였다. 측정 원리는 입자들에 레이저를 조사하여 회절된 특징적이고 대칭적인 패턴을 입사된 빔의 축과 각도의 함수로서 회절된 빛의 강도를 측정하여 입도 분포를 알아낸다.

3.5. 전지의 전기화학 분석

3.5.1. 충방전 특성

충방전 실험은 TOYO사 TOSCAT-3100모델의 충방전 기기를 사용하였다. 충방전은 주로 0.39 mA 전류로 0.0 ~ 1.5 V의 전위범위에서 수행하였고 조건이 다른 경우는 따로 표기하였다. 셀 조립 후 전극과 격리막에 전해액이 충분히 스며들도록 하기 위해서 24 시간 동안 담지하였다. 이 후 표기에 있어서 활동 전극(working electrode)에 리튬이 들어가는 반응을 충전(charge), 빠져나오는 반응을 방전(discharge)이라고 하였다.

3.5.2. Cyclic Voltammetry (CV)

충방전 곡선을 전위에 대해 미분하면 전위에 따른 차별화된 충방전 용량을 나타낼 수 있다. 이 곡선은 충방전 반응에 따른 상변화에 의해 보여지는 전위 평탄부 (voltage plateau)를 피크 형태로 나타낼 수 있고, 가하는 전류에 따라 과전압에 의한 피크의 shift가 나타나며 전류값이 클수록 shift의 정도는 커지게 된다. 따라서 활물질의 전류에 따른 반응 특성과 전지 성능 실험 등의 정보를 줄 수 있다. 본 연구에서는 충방전 실험 시 1 mV 간격으로 데이터를 얻은 후 이를 미분하여 리튬의 저장/제거 시의 상변화 등을 정성적으로 분석하는데 사용하였다.

제 4 장 결과 및 고찰

4.1. 원재료의 물리적 특성

SiO의 물리적 성질은 Si-O 결합의 수가 Si-Si 결합의 수보다 2배이기 때문에 실리콘보다는 SiO₂에 다소 가깝다. SiO는 1907년 Potter에 의해 실리콘과 SiO₂의 가열된 혼합물의 증기로부터 발견되어 균일한 화합물이라는 결론을 얻었고, SiO의 미세구조는 완전히 규명되지 않고 있고, 많은 연구자들은 그 구조에 대해 논쟁 중이다.⁵⁵⁾

SiO 분말의 이미지를 주사전자현미경(SEM) 사진으로 관찰하였다. 그림6에서 입자의 형태는 10 μ m정도 크기의 입자와 미세한 입자가 혼재하였고, 각이 많이 진 무정형 모양임을 확인할 수 있었다.

그림7은 SiO와 Graphite의 입도분포와 결정구조를 나타내었다. 입자의 입도분포는 0.1~50 μ m로 광범위하게 나타남을 입도분석(PSA)으로 관찰하였다. SiO는 비결정질이고, Graphite(DAG-68)은 결정질 구조가 XRD를 통해 나타났다. 비결정질인 SiO는 XRD 분석에서 결정 peak가 발견되지 않았다. 비결정질 고체는 장범위의 원자 거리에 걸쳐 체계적이고 규칙적인 원자 배열이 존재하지 않는 고체로 흔히 비정질(amorphous) 또는 과냉각 액상이라고 불리고, 결정질 혹은 비정질의 고체의 형성은 무질서한 액상의 원자 구조가 응고 과정을 통해 얼마나 쉽게 규칙적인 원자 구조 상태로 변환될 수 있느냐에 달려있다.

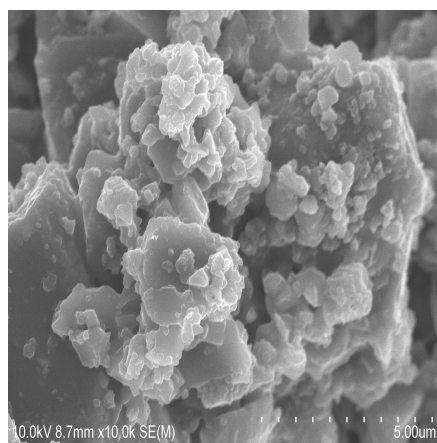


Figure 6. SEM image of SiO powder.

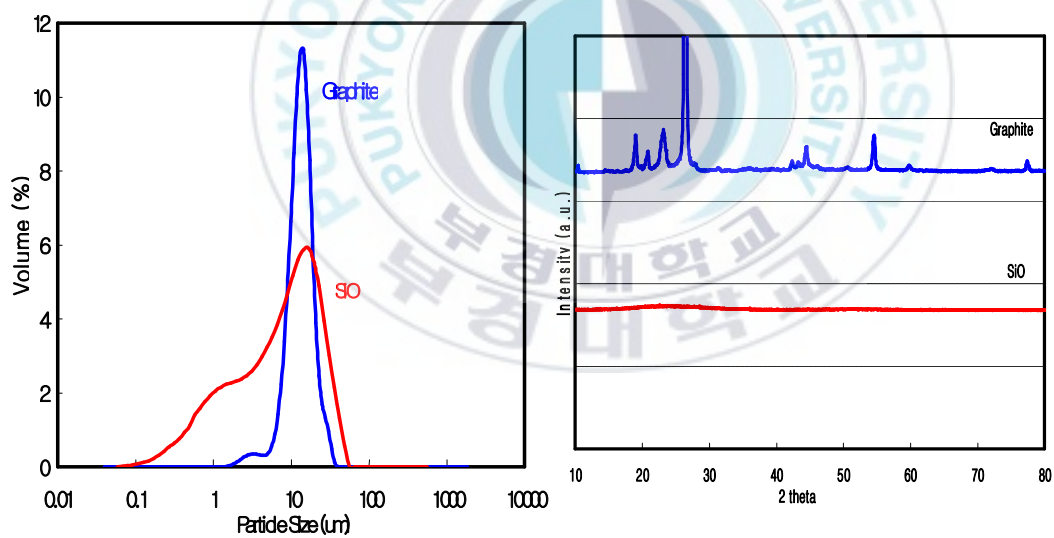


Figure 7. PSA and XRD patterns of raw materials for silicon monoxide-graphite electrode.

4.2. Si-SiO-Graphite 복합물질의 합성

Si와 SiO의 중량비율을 변화시켜 4시간동안 볼 밀링 후 Graphite와 24시간 볼 밀링으로 합성한 Si-SiO-Graphite 복합체 XRD pattern을 그림8에 나타내었다. 볼 밀링으로 제조된 Si-SiO-Graphite 복합체에는 Si와 Graphite의 peak가 관찰되었고, 그 외 새로운 합성물의 구조는 관찰되지 않았다. Si-SiO-Graphite 복합체 형성을 시도한 이유는 실리콘재료를 이용한 고용량 음극을 제조하고 Graphite로 Si의 부피변화를 완충하는 매트릭스로 작용하여 사이클 유지 특성을 향상시키기 위함이다.

그림9는 합성된 복합물질 전극에 대해 충방전 진행에 따른 사이클 유지 특성을 나타낸다. Si와 SiO의 비율을 1:3, 2:2, 3:1 중량비율로 혼합 후 Graphite와 1:1 중량비율로 혼합한 전극의 초기 충전(Li insertion) 비용량은 각각 954, 982, 1874 mAh/g으로 실리콘의 함량을 높을수록 초기 충전 비용량이 높아진다. 이는 실리콘의 Li을 받아들일 수 있는 용량이 산화실리콘보다 크다는 이론으로 이해할 수 있다. 또한 초기 방전(Li removal) 비용량은 Si와 SiO의 비율을 1:3, 2:2, 3:1 중량비율 순으로 각각 156, 521, 956 mAh/g으로 초기의 가역용량도 실리콘의 함량이 높을수록 크다. 산화실리콘의 함량이 높을수록 비가역 용량이 큰 이유는 SiO에 Li이 삽입되어 형성된 Li_2O 가 비가역 용량의 원인으로 작용함이다.

본 실험의 충방전 특성과 Graphite의 충방전 특성의 차이는 초기 사이클에서 방전 비용량이 일정 사이클까지 증가한다는 것이다. Si와 SiO를 1:3, 2:2, 3:1 함량으로 혼합하였을 때 각각 9회, 6회, 4회까지 방전 비용량 증가 현상을 보인다. 이는 기존의 실리콘 충방전 특성에서 볼 수 없는 현상으로 산화실리콘의 충방전 시 생기는 문제점으로 관찰된다. 산화실리콘의 함량이 높을수록 방전 비용량 증가현상이 오래 지속됨을 확인할 수 있다.

또한 50회 충방전 후 방전 비용량은 Si와 SiO이 1:3, 2:2, 3:1 함량으로 혼합되었을 때 731, 697, 459 mAh/g으로 산화실리콘의 함량이 높을수록 사이클

유지 특성은 향상된다. 실리콘 함량이 높을수록 용량 유지율이 낮아지는 원인은 기존의 결과들에서 예상할 수 있는 것으로 실리콘은 리튬이 삽입되면서 입자의 부피가 팽창한 후 다시 리튬이 빠져나오면서 부피가 수축하게 되는데, 이때 바인더의 점탄성 한계로 인해 전극이 원래의 모습으로 수축하여 돌아가지 않고 입자만 수축하므로 입자간 혹은 입자와 도전재간 접촉이 나빠져서 전기적으로 접촉하지 못하는 입자가 발생하게 된다. 그리고 이러한 입자간 접촉저항의 증가로 인해 사이클 특성이 열화 된다. 그러나 실리콘산화물은 리튬삽입시 Li_2O 가 발생하여 실리콘의 부피팽창을 막아주는 매트릭스 역할을 하게 되고 이로 인해서 산화실리콘의 함량이 높을수록 사이클 유지특성이 향상됨을 확인할 수 있다.



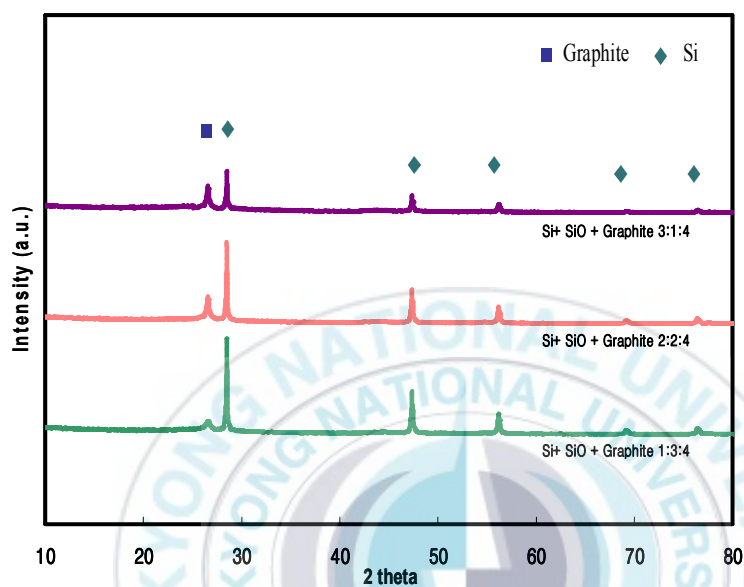


Figure 8. XRD pattern of Si-SiO-Graphite composite at different experimental conditions.

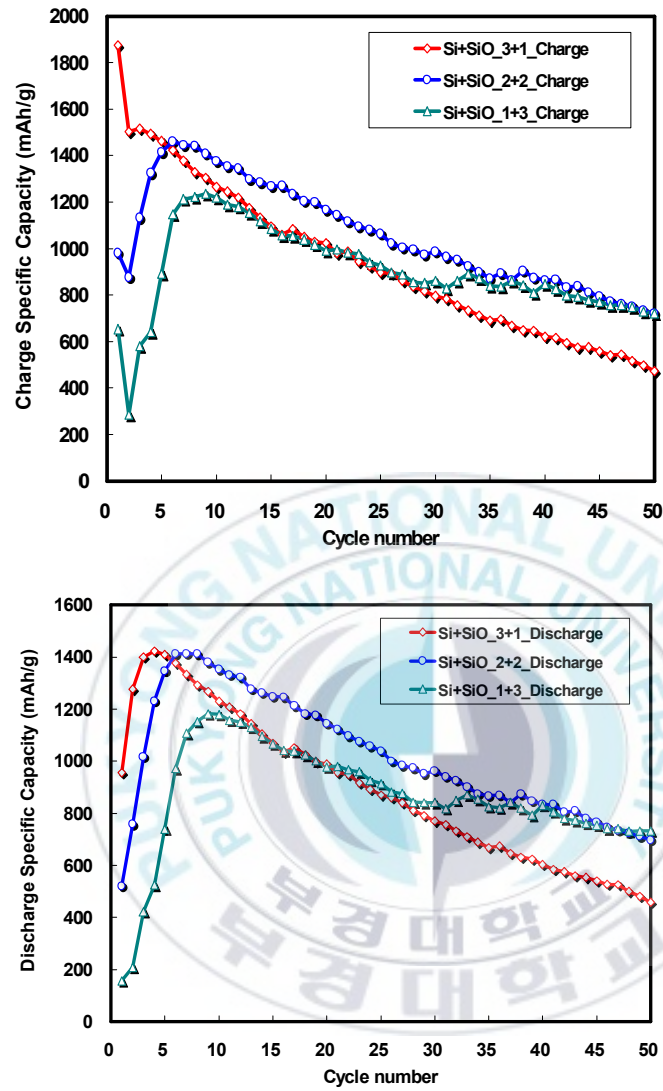


Figure 9. Cycle performance of Si-SiO-Graphite composite at different experimental conditions.

Table 3. Discharge Specific Capacity of Si-SiO-Graphite Composite at Different Experimental Conditions.

Anodeactivematerial	1st Discharge capacity (mAh/g)	5th Discharge capacity (mAh/g)	50th Discharge capacity (mAh/g)
Si+SiO+Graphite=1:3:4	156	739	731
Si+SiO+Graphite=2:2:4	521	1346	697
Si+SiO+Graphite=3:1:4	956	1409	459

4.3. SiO-Graphite 복합물질의 합성

4.3.1. 볼밀링 시간에 따른 SiO-Graphite 복합물질 합성

기계적 볼 밀링에 의한 SiO와 Graphite의 복합 재료 분말의 XRD pattern을 그림10에 나타내었다. SiO는 비정질 물질의 전형적인 XRD pattern으로 완전한 곡선이 관찰되었다. 복합체의 볼밀링 시간에 따른 XRD pattern으로 볼밀링 시간이 일정시간이 지나면 Graphite의 결정 peak가 감소하는 것을 관찰할 수 있다. SiO/Graphite 복합 재료에는 SiO와 Graphite를 나타내는 peak들이 관찰되었고, Graphite와 SiO의 결정 peak 외의 새로운 합성물은 관찰되지 않았다.

SiO/Graphite 복합 재료의 볼 밀링 시간에 따른 입자 크기 및 형상을 알아보기 위하여 SEM 이미지 분석을 수행하였다. 그림11은 5000배율로 촬영한 사진을 나타내었다. 350rpm 조건으로 12시간동안 볼 밀링한 복합 재료는 입자간 사이가 분리되어 있었고, 30시간 볼 밀링한 재료는 입자가 파쇄되어 입자크기가 형태를 잃고 작은 입자가 섞여있는 것이 관찰되었다.

그림12는 SiO/Graphite 복합 물질의 충방전에 따른 전위 변화도를 나타내었다. 첫 번째 싸이클의 충전(Li isertion), 방전 (Li removal) 비용량은 각각 1556, 693 mAh/g 이었고, 충방전 효율은 44 % 로 초기 싸이클의 충전 과정에서 비가역 용량(863 mAh/g)이 발생하였다. 이는 첫 번째 충전과정에서 리튬 산화물(Li₂O)과 SEI층의 형성과 리튬 충방전 시 전극의 부피 팽창에 따라 일부 전극 물질들이 집전체로부터 탈리되면서 기능을 상실한 이유이다.⁴⁸⁾

볼 밀링 시간에 따른 합성된 SiO/Graphite 복합체 전극의 싸이클 유지 특성을 그림13에 나타내었다. SiO/Graphite 복합 재료의 충방전 특성을 보면 초기 쿨롱효율이 낮고, 싸이클 진행에 따라 리튬 탈 삽입 과정의 비용량이 증가하는 특징을 관찰할 수 있다. 이는 Nets 등이 주석 산화물과 유사하게 SiO의 반응 기구는 먼저 Li₂O가 형성되고, 이후 Li-Si alloy가 형성되는 것으로 보고

한 것으로 이유를 유추할 수 있다.^{41,56)} 산화실리콘(SiO)은 초기 충전(환원)과정에서 Li이 삽입되면서 리튬이 산소와 먼저 반응하여 리튬산화물(Li₂O)이 형성되고, 되돌아가지 않는 Li₂O층이 생겨 큰 비가역 용량을 유발된다. 또한 리튬산화물(Li₂O)의 생성으로 초기 사이클에서 반응하지 못한 활물질이 충방전이 지속되면서 반응되어 비가역 용량 증가현상이 나타나게 되고 이로 인해 실제 전지 설계 시에 문제가 예상된다. 이 문제점을 해결하기 위해 4.3.4.절에서 SiO-Graphite 음극에 CC-CV로 전처리를 시도하였다.

볼 밀링을 12시간 진행하였을 경우 초기방전 (Li removal) 비용량은 808 mAh/g 이고, 30회 충방전 후 방전 (Li removal) 비용량은 493 mAh/g으로 싸이클이 진행됨에 따라 방전 비용량이 감소하였다. 볼 밀링을 30시간 시행한 경우 초기방전 (Li removal) 용량은 535 mAh/g 였고, 30회 충방전 후의 방전 (Li removal)용량은 656 mAh/g으로 방전용량이 높게 나타났다.

이는 그림10의 XRD패턴과 그림11의 SEM사진으로 유추해 볼 때 볼 밀링 시간이 부족할 경우 파우더가 균일하게 혼합되지 못하고 입자사이에 공간이 생겨 흑연으로 SiO의 부피팽창을 감소하지 못하여 싸이클 유지 특성이 좋지 못하고, 과도한 볼밀링 시간은 파쇄로 인해 SiO와 Graphite 복합체의 결정성 감소를 초래하여 초기 방전 용량이 낮아짐을 알 수 있었다.

Table 4. Discharge Specific Capacity of SiO-Graphite Composite at Different Ballmill Duration.

Ball milling Duration (h)	First cycle			30 th cycle	
	Discharge capacity (mAh/g)	Charge capacity (mAh/g)	Irreversible capacity (%)	Discharge capacity (mAh/g)	Charge capacity (mAh/g)
12	1330	809	39	495	493
18	1556	892	43	589	580
24	1738	693	60	696	688
30	1506	535	64	663	656

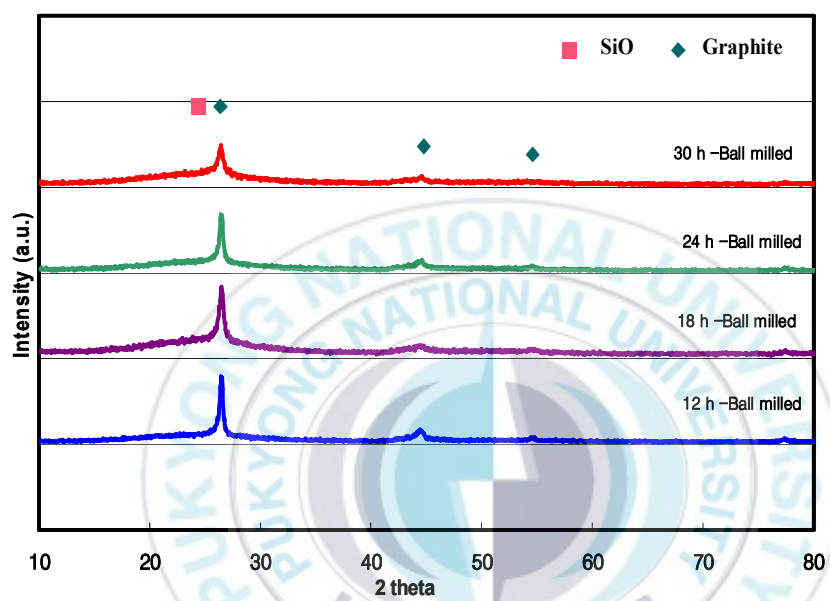


Figure 10. XRD pattern of SiO-Graphite composite at different ball mill duration.

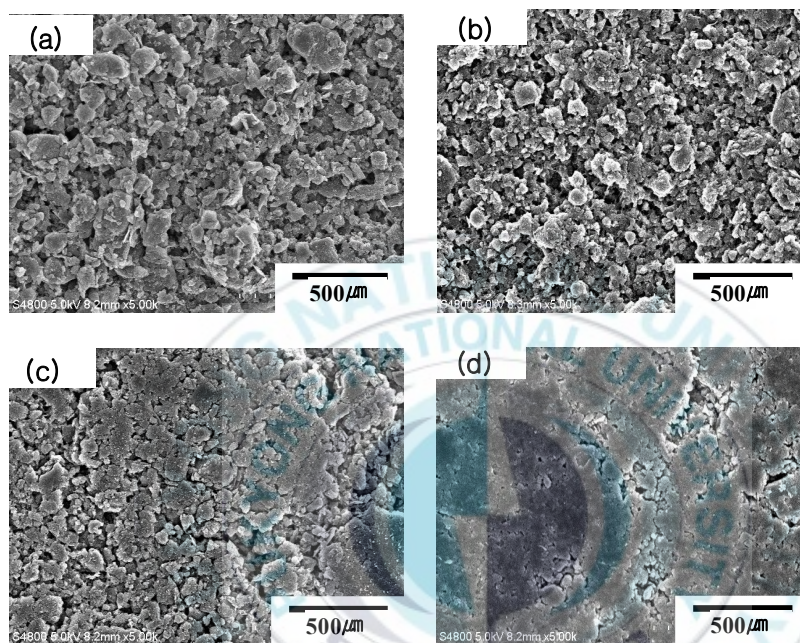


Figure 11. SEM micrographs of ball milled composite for (a) 12h (b) 15h (c) 24h (d) 30h.

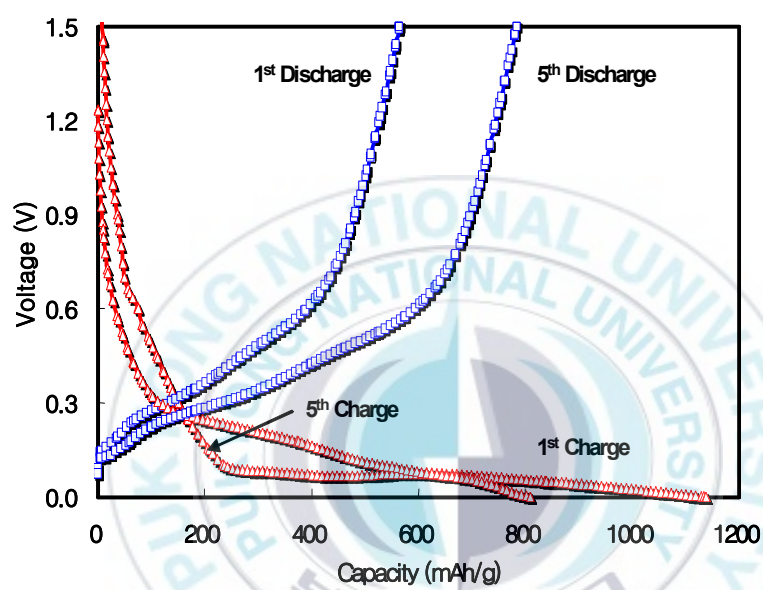


Figure 12. Voltage as function of specific capacity for 24BM electrode.

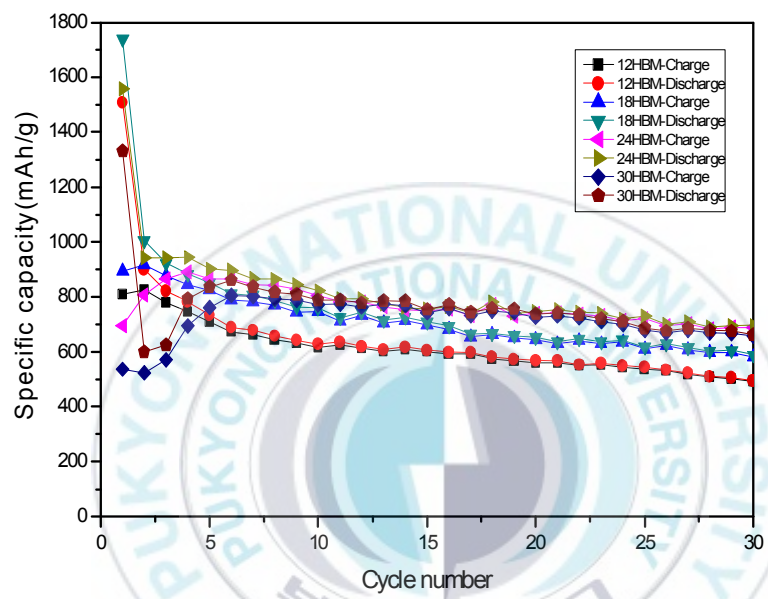


Figure 13. Specific capacity as a function of cycle number at different ball mill duration.

4.3.2. 탄소재료를 이용한 SiO-Graphite 복합물질의 표면개질

탄소재료를 이용한 표면개질 한 SiO와 Graphite의 복합 재료 분말의 XRD pattern을 그림14에 나타내었다. 그림14에서 (a)는 4.3.1절에서 24h 볼밀링으로 제조된 SiO-Graphite복합체이고, (b)는 유기용액에 복합체를 혼합하여 열처리 한 재료의 결정구조를 나타낸다. 표면개질 한 SiO-Graphite 복합체는 graphite의 결정성이 증가하였음이 보여 진다. SiO/Graphite 복합 재료에는 SiO와 Graphite를 나타내는 peak들이 관찰되었고, Graphite와 SiO의 결정 peak 외의 새로운 합성물은 관찰되지 않았다. 그림15는 탄소재료로 표면개질 한 SiO-Graphite 복합물질 전극의 충방전 곡선이다. 초기 충전(Li isertion) 비용량은 1346 mAh/g, 방전 (Li removal) 비용량은 612 mAh/g 이었다. 코팅된 복합물질 전극의 충방전 곡선의 모양은 코팅전 전극의 그것과 비슷한 모양을 나타낸다. 그림12와 비교해 보았을 때 표면개질 후 5회 사이클 진행시 방전 비가역 용량 증가량이 현저히 줄어들었다.

유기 용액과 열처리한 재료의 표면을 관찰하기 위해 SEM 이미지 분석을 수행하였다. 그림16은 5000배율로 촬영한 사진을 나타내었다. SO-Graphite 복합물질인 a의 경우 크기가 작은 파우더가 분산되어 존재하는 것을 관찰할 수 있다. 반면 유기용액과의 열처리를 한 샘플인 b의 경우 입자들이 밀집되어 덩어리로 존재하면서 입자사이에 빈 공간이 형성되는 것을 확인하였다.

표면개질 형상을 더 명확하게 확인하기 위하여 투과전자현미경분석(TEM)을 수행하였다. 그림17은 표면개질 전후의 SiO-Graphite 복합체를 나타낸다. 저배율 TEM 사진을 분석한 결과 유기용액과의 열처리를 통해 표면 개질한 후 시료에 얇은 막이 형성되었음을 관찰할 수 있었다.

그림18에서 a는 표면개질 전, b는 표면개질 후의 용량 차분 곡선을 나타내었다. 각 피크에서 나타나는 현상을 살펴보면 A부분은 Li이온이 SiO와 Graphite로 삽입되는 peak를 나타내고, B는 SEI(Solid Electrolyte Interface) 형성, C는 Graphite로부터 리튬의 탈리, D는 Li이 SiO에서 탈리되면서 일어나

는 Li-Si의 소실되면서 발생하는 peak이다.⁵⁷⁾ 표면개질 전후의 용량차분 곡선을 비교해보면 유기용액과 열처리를 행한 재료의 경우 첫 사이클에서 비가역 용량 발생이 탄소 코팅 후에 줄어듦을 짐작할 수 있고, 초기 5회 사이클 진행 시 방전 비가역 용량 증가현상 또한 줄어듦을 관찰할 수 있었다. 또한 0.3V에서 0.6 V 부근까지의 환원피크에서 현저한 차이가 보여진다. 표면개질 전 샘플의 경우 potential dependent 현상이 관찰되고, 표면개질 후 샘플은 완만한 피크를 보여준다. 이는 그림16의 SEM 사진과 관련하여 설명할 수 있다. 입자들 간의 밀집현상에 따른 큰 공간 형성에 의해 Li이온의 이동이 자유스러워지면서 potential에 관계없이 일정한 전류가 이동하는 현상이 나타나는 것이다. 이는 표면개질 전 샘플보다 안정한 상태를 나타내고 리튬이온의 탈리 시에도 실리콘의 부피팽창으로 인한 손실이 줄어듦을 예상할 수 있다.

그림19는 충방전 진행에 따른 사이클 유지 특성을 보여준다. 충방전 실험은 용량이나 전위 제한 없이 0.0 ~ 1.5 V에서 0.39 mA의 정전류로 충방전 실험을 수행하였고, 100 사이클이 지난 후에도 500 mAh/g의 높은 가역용량을 유지하였다. 이는 초기 방전 비용량의 약 82%가 유지된 것으로 표면개질 전 샘플의 100회 충방전 후 방전 비용량 (318 mAh/g)에 비해 사이클 유지특성이 현저히 향상된 것으로 보여진다. 이는 유기 용액과의 열처리를 통해 표면이 개질됨으로써 보다 안정된 음극활물질로써의 특징을 보여줌을 확인할 수 있었다.

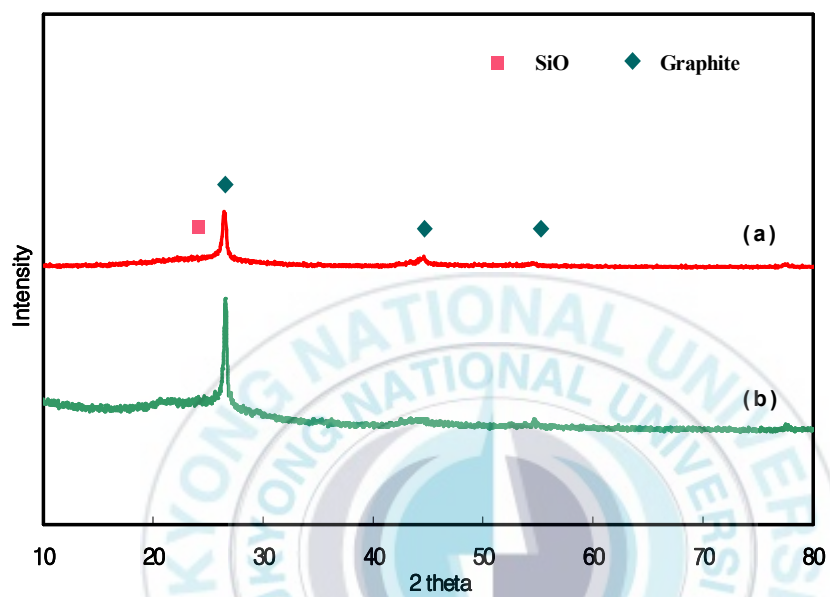


Figure 14. XRD patterns of (a) uncoated SiO-Graphite composite and (b) carbon coated SiO-Graphite composite.

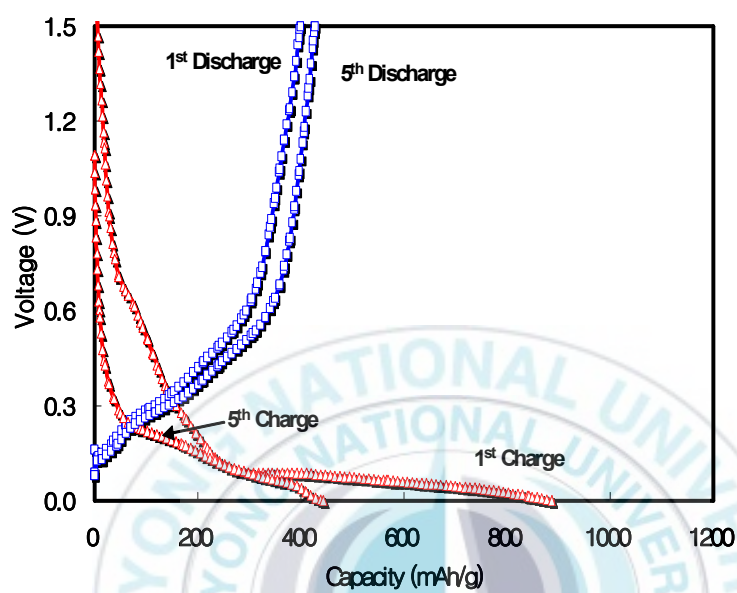


Figure 15. Voltage as function of specific capacity of carbon coated SiO-Graphite composite.

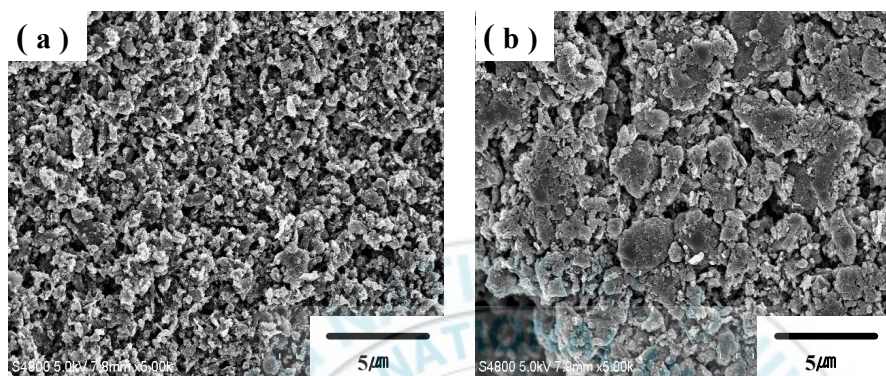


Figure 16. SEM images of (a) uncoated carbon coating and (b) carbon coated SiO-Graphite composite.

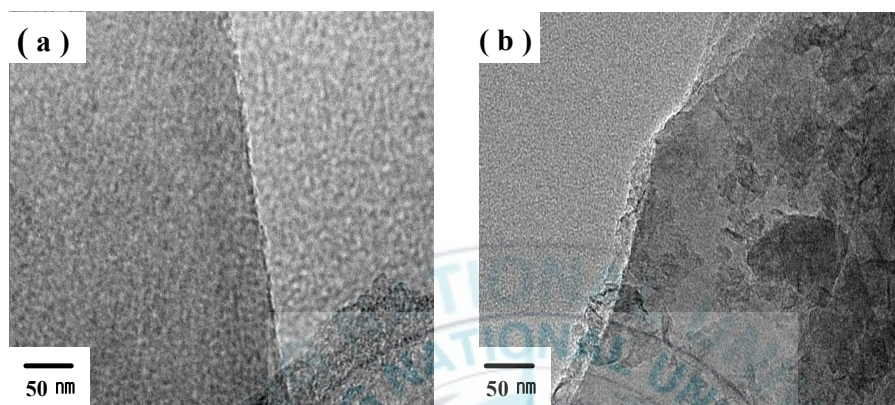
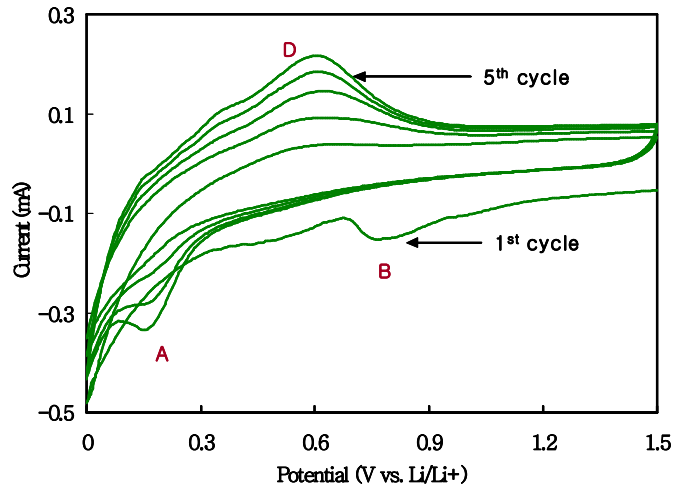
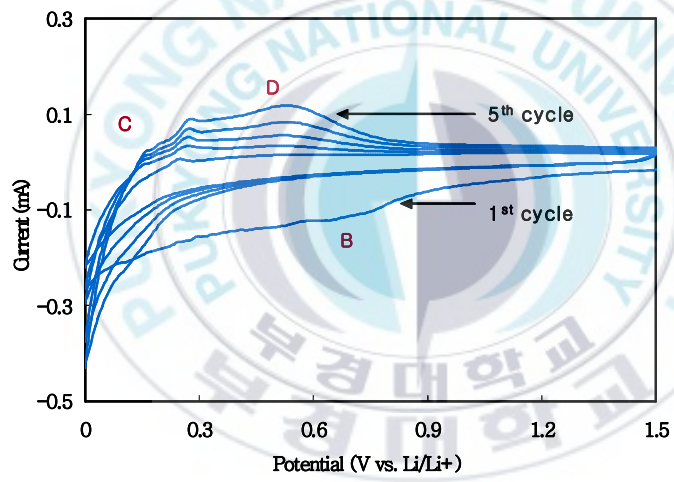


Figure 17. The low magnification TEM images of (a) uncoated carbon coating and (b) carbon coated SiO-Graphite composite.



(a)



(b)

Figure 18. Differential capacity curves of the (a) uncoated and (b) carbon coated SiO-Graphite composite electrode at a constant current of 1mV.

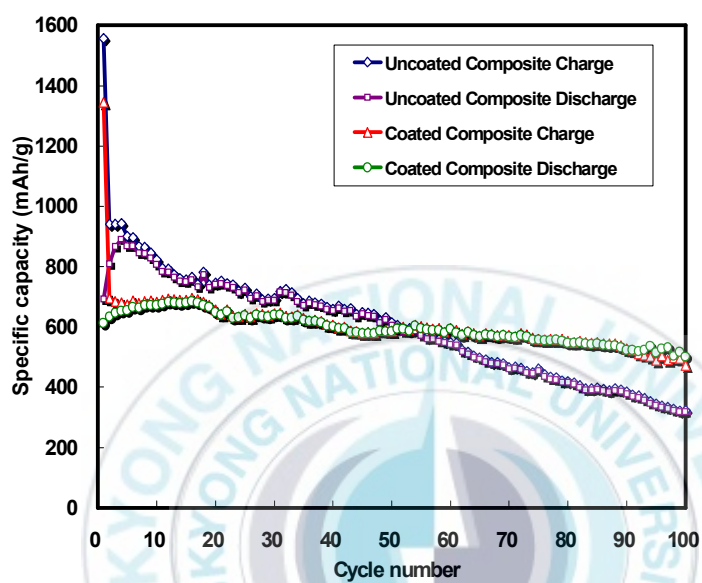


Figure 19. Cycle performance of carbon coated SiO-Graphite composite electrode.

4.3.3. SiO-Graphite/Li Cell의 정전압 전처리

현재의 리튬이차전지 음극은 흑연의 탄소계 재료를 사용하고 있으며, 이를 대체하기 위한 기술개발의 진행에도 불구하고 대체품을 개발하고 있지 못한 실정이다. 그 원인은 가능성이 매우 높은 실리콘과 주석계 기반 재료의 경우에도 불구하고 초기 충방전 쿨롱 효율이 40 % 정도에서 80 % 수준으로 낮아서 초기 충방전 쿨롱 효율이 90 % 이상을 나타내는 흑연을 대체하여 실제의 전지에 적용하기에는 어렵기 때문이다. 또한 실리콘이나 주석계 등 고용량 비탄소계 전극재료들은 대부분 초기 10~20회 사이클 쿨롱효율이 낮고, 사이클 진행에 따라 리튬 탈 삽입 과정의 비용량이 증가하는 특징을 가진다. 그림13에 나타난 합성된 SiO/Graphite 복합체 전극의 사이클 유지 특성을 보면 6회 충방전 진행까지 방전 비용량이 증가한다. 이는 산화실리콘(SiO)은 초기 충전(환원)과정 비가역 비용량이 발생하게 되는데 첫 사이클에서 비가역 비용량이 해소되지 못하고 6회 충방전까지 계속되어 실제의 전지를 설계할 시 문제점으로 나타나게 된다.

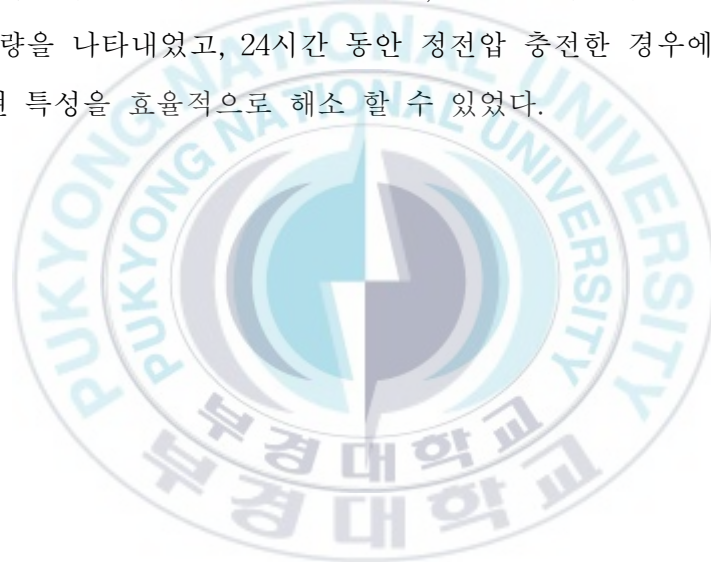
본 연구에서는 다음과 같은 문제점을 해결하기 위해 4.3.1절에서 24시간 볼밀링으로 제조된 산화실리콘과 흑연복합체로 이루어진 음극으로 구성된 half cell로 실험을 진행하였다. 충방전에 따른 리튬 탈 삽입 과정의 용량증가를 해소하기 위한 전처리를 통하여 초기 효율을 향상한 전극 제조에 대하여 연구하였다. 여기서 전처리라 함은 첫 사이클의 충방전에서 일반적인 CC(constant current)로만 진행한 것이 아니라 CC-CV(constant current-constant voltage) 프로세스를 도입하여 정전류로 0V까지 충전(Li insertion)시키고 0V에서 일정시간 유지한 후 방전 (Li removal)을 진행하여 초기부터 방전 비용량을 높이고 사이클 진행에 따른 방전 비용량 증가 현상을 해소하고자 하였다.

그림20는 정전류로 0 V까지 환원 전처리한 전극의 시간에 따른 전류, 전압 pattern를 보여준다. 전위의 범위는 0.0 V~1.5 V이고, 0.39mA 정전류(0.1C 기준)로 0 V까지 충전시킨 후 0V에서 (a)는 10시간, (b)는 24시간, (c)는 48시간

유지한 후 방전시켰다. 충방전의 전위는 0.5 V이하를 나타내어 리튬이차전지 용 음극으로써 좋은 전위 특성을 나타내었다.

그림21에서 a는 정전류 과정으로 0 V까지 충전한 후 정전압 과정으로 0 V에서 0시간, 10 시간, 24 시간, 48 시간 동안 환원 전처리한 경우의 충방전 진행에 따른 환원(충전) 비용량을 나타내었으며, 각각 1139, 1769, 1700, 2068 mAh/g으로 환원 전처리 시간의 증가에 따라 환원 비용량이 증가하였다. 이는 정전압 과정에서 지속적으로 리튬의 삽입이 진행되어 전극이 보다 많이 환원한 결과이다.

그림21에서 b는 충방전 진행에 따른 산화 (방전) 비용량을 나타낸 것이다. 정전류 과정만 사용한 경우(정전압 0 시간)에는 특징적으로 초기에 낮은 비용량을 나타내고 사이클의 증가에 따라 증가하지만, 정전압 과정의 채용으로 초기부터 높은 비용량을 나타내었고, 24시간 동안 정전압 충전한 경우에서 초기의 저 비용량 발현 특성을 효율적으로 해소 할 수 있었다.



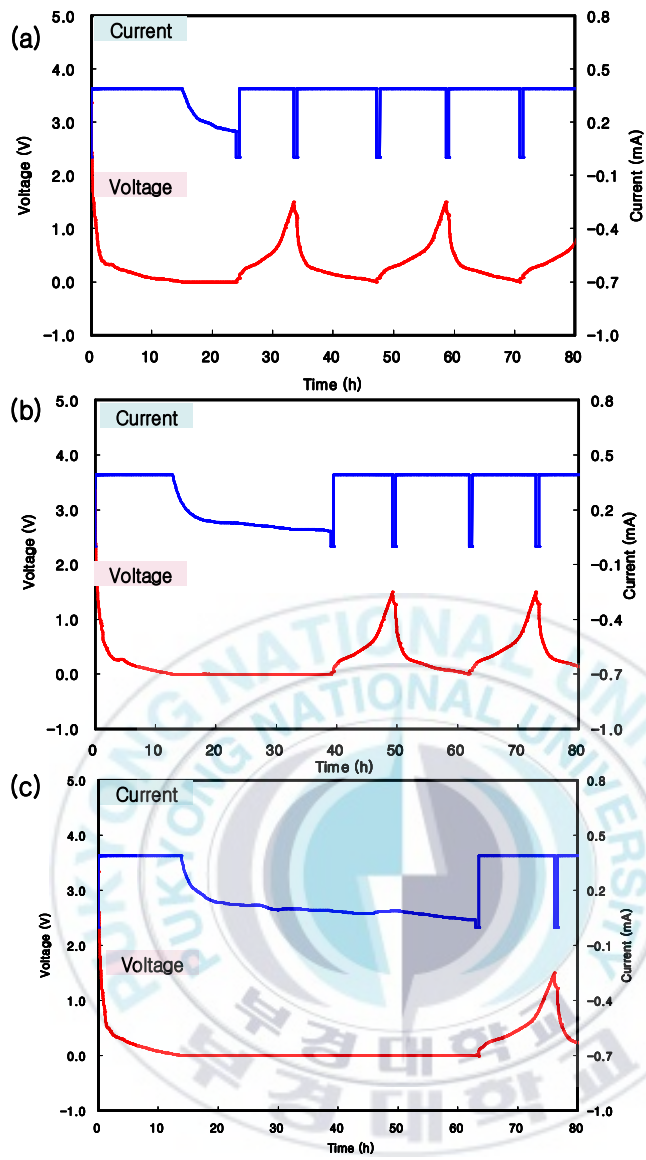
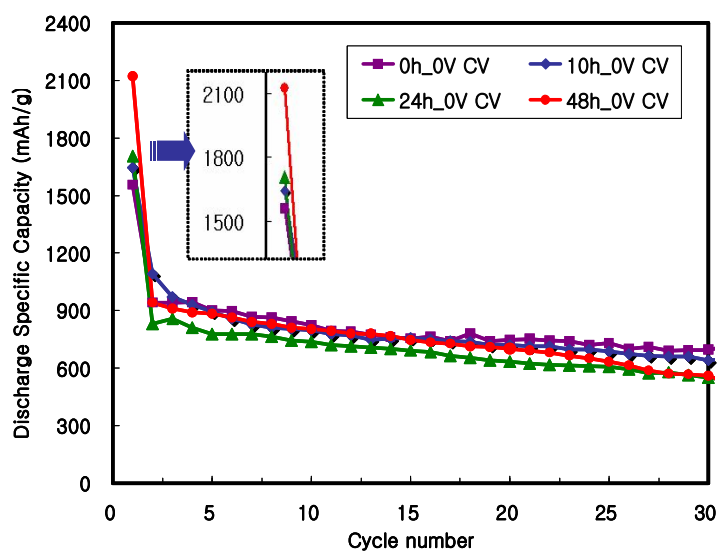
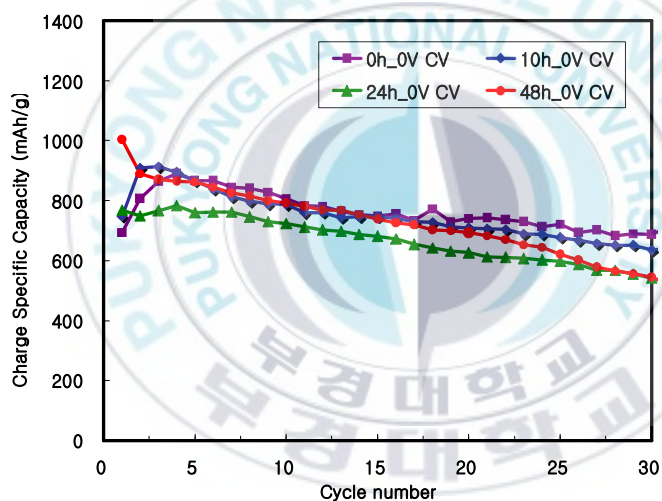


Figure 20. Current and voltage of SiO-Graphite composite electrode at different constant voltage time.



(a)



(b)

Figure 21. (a) Discharge specific capacity (b) Charge specific capacity of SiO-Graphite composite electrode as a function of cycle number at different constant voltage time.

제 5 장 결 론

리튬이차전지용 음극 활물질인 Si-SiO-Graphite 복합물질과 SiO-Graphite 복합물질을 합성하여 전기화학적 특성평가와 여러 분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기계적 볼 밀링으로 Si-SiO-Graphite 복합체를 제조하였다. Si와 SiO의 비율을 1:3, 2:2, 3:1 중량비율로 달리하여 혼합하였을 때, 초기 충전 비용량과 초기 방전 비용량은 실리콘의 함량을 높을수록 높았고, 초기 사이클의 방전 비용량 증가 현상은 산화실리콘의 함량이 높을수록 방전 비용량 증가현상이 오래 지속되었다. 또한 산화실리콘의 함량이 높을수록 사이클 유지 특성은 향상된다. 따라서 실리콘의 함량을 높이면 활물질의 비용량이 높아지고, 산화실리콘 함량을 높이면 충방전 특성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

2. 합성된 SiO-Graphite 복합물질의 전기화학적 특성을 알아보았다. 복합 재료 분말의 XRD pattern으로 Graphite와 SiO의 결정 peak 외의 새로운 합성물은 관찰되지 않았다. 충전(Li isertion) 비용량은 1556 mAh/g, 방전 (Li removal) 비용량은 693 mAh/g 이었고, 충방전 효율은 44 % 로 초기 싸이클의 충전 과정에서 비가역 용량(863 mAh/g)이 발생하였다. SiO-Graphite 복합 재료의 충방전 특성을 보면 초기 쿨롱효율이 낮고, 싸이클 진행에 따라 리튬 탈 삽입 과정의 비용량이 증가하는 특징을 관찰할 수 있다.

3. SiO-Graphite 복합물질의 안정된 싸이클 유지 특성을 위해 유기용액과의 열처리를 행하였다. 충전(Li isertion) 비용량은 1346 mAh/g, 방전 (Li

removal) 비용량은 612 mAh/g 이었고, 100회 충방전 후 SiO-Graphite 복합 재료의 방전 비용량은 500 mAh/g로 초기 방전 용량의 약 82%가 유지되었다. 이것은 SiO-Graphite에 탄소재료를 이용한 표면개질으로 싸이클 특성이 향상됨을 보여준다.

4. SiO-Graphite 복합물질의 충방전이 지속되면서 반응되어 비가역 용량 증가 현상을 해결하기 위해 SiO-Graphite 음극에 CC-CV(constant current-constant voltage) 로 전처리를 시도하였다. 이로 인하여 초기부터 높은 방전(산화) 비용량을 나타내고, 비가역 비용량의 대부분을 1회 충방전에서 나타나게 할 수 있었다. 정전류-정전압 과정으로 전처리한 전극은 초기부터 고쿨롱 효율과 함께 초기부터 일정한 방전(산화) 용량을 나타낼 수 있었다.



참고 문헌

1. T. Nagaura and K. Tozawa, *Prog. Batt. Solar Cells*, **9**, 209 (1990).
2. J. P. Gavano, in 'Lithium Batteries', ed. by J. P. Gavano, p. 281, Academic press(1983).
3. A. Herold and Bull. *Soc. Chim*, **187**, 999(1955).
4. J. O. Besenhard, *Carbon*, **14(2)**, 93(1976).
5. M. M. Armand, *French Patent*, **78**, 32977(1978).
6. J. R. Dahn, R. Fong and M. J. Spoon, *Phys. Rev. B*, **42**, 6424 (1990).
7. T. Ohzuku, Y. Iwakashi, and K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2490 (1993).
8. C. J. Wen and R. A. Huggins, *J. Solid State Chem.*, **37**, 271 (1981).
9. C. J. Wen and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1181 (1981).
10. A. S. Baranski and W. R. Fawcett, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 901 (1982).
11. N. Dimov, K. Fukuda, T. Umeno, S. Kugino and M. Yoshio, *J. Power Sources*, **114**, 88 (2003).
12. N. Dimov, S. Kugino and M. Yoshio, *Electrochim. Acta*, **48**, 1579 (2003).
13. C. H. Doh, H. M. Shin, D. H. Kim, Y. D. Jeong and A. Veluchamy, *J. Alloys compd*, Available 28 July (2007).
14. Y. Nagao, H. Sakaguchi, Hi Honda, T. Fukunaga and T. Esaka, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1572 (2004).

15. M. Miyachi, H. Yamamoto and H. Kawai, T. Ohta, M. Shirakata, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A2089 (2005).
16. A. Courtney and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2045(1997).
17. A. Courtney and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2043(1997).
18. Peter. G. Bruce, *Chem. Commun.*, **19**, 1817(1997).
19. M.S. Whittingham, *Prog., Solid State Chem.*, **12**, 41 (1978).
20. Sony lithium ion battery performance summary, *JEC Batt. Newsletter*, **2**, 31 (1994).
21. T. Nohma, H. Kurokawa, M. Uehara, M. Takahashi, K. Nishio, and T. Saito, *J. Power Sources*, **54**, 522 (1995).
22. S. Megahed and B. Scrosati, *J. Power Sources*, **51**, 79 (1994).
23. D. Guyomard and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3071 (1993).
24. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
25. A. K. Padhi, K. S. V. Manivannan and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1518 (1998).
26. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1609 (1997).
27. A. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1547 (1971).
28. A. Anai, S. Crouch-Baker and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 3098 (1987).

29. W. Wepner and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 7 (1978).
30. M. L. Saboungi, J. J. Marr, K. Anderson and D. R. Vissers, *J. Electrochem. soc.*, **126**, 332C (1979).
31. J. R. Daba, Yinghu Liu, J. S. Xue and Tao Zheng, *Carbon*, **34**, 2, 193-200, (1996).
32. S. Flandrois and B. Simon, *Carbon*, **37**, 165 (1999).
33. H. Honda, Y. Yamada, H. Kakiyama, T. Imamura and M. S. Dresselhaus, ., **57**, 725 (1996).
34. X. Y. Song, K. Kinoshita and T. R. Tran, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L120 (1996).
35. D. Billaud, E. McRae and A. Herold, *Mat. Res. Bull.* **14**, 857 (1979).
36. M. Winter et all. Insertion Electrode Materials for Lithium Batteries, *Adv. Mater.* 1998. 10. No. 10.
37. S. C. Lai, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1196 (1976).
38. A. Anani, R. A. Huggins, J-P. Gabaano, Z. Takehara, P. Bro, *Electrochem. Soc.*, **88-6**, 635 (1988).
39. C. K. Huang, B. V. Ratnakumar, S. Surampudi, and G. Halpert, *Electrochem. Soc.*, **94-28**, 361 (1994).
40. H. Morimoto, M. Tatsumisago, and T. Minami, *Electrochem, Solid-State Lett.*, **4**, A16 (2001).
41. A. Netz, R. A. Huggins, and W. Weppner, *J. Power Sources*, **119-121**, 95 (2003).

42. R. N. Seefurth and R. A. Sharma, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1207(1977).
43. R. N. Seefurth and R. A. Sharma, *Electrochem. Soc.*, **123**, 1763(1976).
44. G. R. Goward, N. J. Taylor and D. C. S. Souza, *J. Alloy Compd.*, **329**, 82(2001).
45. K. Xu, *Chem. Rev*, **104**, 4303(2004).
46. T. Kawamura, A. Kimura, and J. Yamaki, *J. Power Sources*, **104**, 260(2002).
47. S.S. Zhang, K. Xu and T. R. Jow, *J. Power Sources*, **149(5)**, A586(2002).
48. M. Morita, T. Shibata, N. Yoshimoto and M. Ishikawa, *J. Power Sources*, 119-121, 784(2003).
49. Tetsuya Kawamura, Arihisa Kimura and Jun-Ichi Yamaki, *J. Power Sources*, **104**, 260 (2002).
50. J. S. Gnanaraj, E. Zinigrad, M. D. Levi, D. Aurbach, and M. Schmidt, *J. Power Sources*, 119-121, 799(2003).
51. G. B. Appetecchi, W. Henderson, P. Villano, M. Berrettoni and S. Passerini, *J. Power Sources*, **148(10)**, A1171(2001).
52. G. V. Zhuang, K. Xu, T. R. Jow, and P. N. Ross, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7(8)**, A224(2004).
53. K. Xu, U. Lee, S. Zhang, M. Wood, and T. Richard Jow, *J. Electrtochem, Solid-State Lett.*, **6(7)**, A114(2003).
54. G. V. Zhuang, K. Xu, T. R. Jow, and P. N. Ross, *J. Electrochem. Solid-State Lett.*, **7(8)**, A224 (2004).

55. H. Potter, *Trans. Electrochem. Soc.*, **12**, 191 (1907).
56. A. Netz, R and A. Huggins, *Solid State Ionics*, **175**, 215 (2004).
57. Y. NuLi, B. Wang, J. Yang and X. Yuan, *J. Power Sources*, **153**, 371 (2006).

